

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ, МОЛОДІ ТА СПОРТУ УКРАЇНИ

**ХАРКІВСЬКА НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ
МІСЬКОГО ГОСПОДАРСТВА**

С. В. НЕСТЕРЕНКО

Конспект лекцій

з курсу

ЗАХИСТ ВІД КОРОЗІЇ

*(для студентів 2 курсу денної і 1-2 курсів заочної форм навчання
за напрямом підготовки (0921) 6.060101 «Будівництво»
та слухачів другої вищої освіти спеціальності 7.092108,
7.06010107 «Теплогазопостачання та вентиляція»)*

**Харків
ХНАМГ
2012**

Нестеренко, С. В. Конспект лекцій з курсу «Захист від корозії» (для студентів 2 курсу денної та 1-2 курсів заочної форм навчання за напрямом підготовки (0921) 6.060101 «Будівництво» та слухачів другої вищої освіти спеціальності 7.092108, 7.06010107 «Теплогазопостачання та вентиляція») / С. В. Нестеренко; Харк. нац. акад. міськ. госп-ва. – Х.: ХНАМГ, 2012. – 123 с.

Автор: С. В. Нестеренко

Рецензент: к.х.н., доц. Т. Д. Панайотова

Затверджено на засіданні кафедри хімії,
протокол № 3 від 29.10.2010 р.

ВСТУП

В плані підготовки фахівців, які мають справу з теплопостачанням та вентиляцією чільне місце займає металознавства та захист від корозії. Велика кількість обладнання, яке працює в агресивних середовищах потребує від фахівців уміння використовувати конструкційні матеріали та проводити роботу по захисту металів від корозії.

Цей конспект лекцій призначений допомогти студентам в вивченні основ теорії захисту металів від корозії та отриманні практичних навичок в проведенні робіт по антикорозійному захисту матеріалів.

Курс "Захист від корозії" розрахований на 2,5 кредита (90 годин)

Теоретичний матеріал лекцій обмірковується під час самостійної підготовки до лабораторних і контрольних робіт, яка полягає в тому, що ознайомившись в робочому плані з необхідними темами, переліком питань з теоретичного матеріалу та літературних джерел, прикладами рішення типових завдань, а також перевіривши свої знання шляхом самостійного рішення завдань студент має можливість в необхідному обсязі спланувати свої відповіді на занятті в усному або письмовому вигляді.

РОЗДІЛ 1. МЕТАЛИ

1.1. Властивості металів

Переважає більшість елементів періодичної системи (83 з 117) – це метали. Проте в техніці як основні конструкційні матеріали використовують лише деякі з них, зокрема залізо, алюміній, мідь, нікель, титан. Хром і марганець через їхню недостатню пластичність, а молибден, тантал, ніобій і ванадій – через дефіцитність вживають, як легуючі добавки. Свинець, цинк, олово недостатньо міцні, тому їх застосовують як захисні покриття. Суттєво поліпшити властивості чистих металів можна якщо використовувати їх у вигляді сталей і сплавів. *Сплави* – це складні системи, що утворюються при кристалізації розплавів декількох хімічних елементів, як металів, так і неметалів.

Властивості металів і сплавів можна умовно поділити на 4 групи: фізичні, хімічні, механічні, технологічні.

До фізичних властивостей металів відносять: металічний блиск, питому густину, температури плавлення та кипіння, теплопровідність, електропровідність, теплоємність, магнітні властивості та інше.

Для всіх металів характерним являється металевий блиск, висока тепло та електропровідність, що зумовлені особливим типом зв'язку в металах. Висока рухливість електронів у металах призводить до високої тепло- та електропровідності, які зменшуються зі зростанням температури. Такий характер температурної залежності електропровідності називають «металевим».

За густиною метали поділяються на важкі $\rho > 5 \text{ г/см}^3$ та легкі $\rho < 5 \text{ г/см}^3$. За температурою плавлення метали поділяють на тугоплавкі $T_{\text{пл}} > 1300^\circ\text{K}$ і легкоплавкі $T_{\text{пл}} < 1300^\circ\text{K}$. У широкому діапазоні змінюється і міцність металів: від достатньо м'якого літію до дуже твердих хрому, вольфраму.

Хімічні властивості металів це здатність металів до окислення, взаємодія з кислотами й лугами, простими і складними речовинами, корозійна стійкість.

Механічні властивості металів - їх міцність, пластичність, в'язкість, а також пружність і твердість. Технологічні властивості – ковкість, рідко текучість, здатність до зварювання й обробки різальними інструментами.

Таким чином, метали і сплави, що їх використовують як конструкційні матеріали, повинні мати певний комплекс властивостей. Густина більшості металів, як і твердість, є досить значною, що свідчить про щільну структуру їх кристалів, тоді як пластичність і ковкість вказують на відсутність жорсткості будови. Отже, наявність залежності властивостей металів від будови кристалів зумовлює необхідність розглянути їх структуру.

1.2. Структура металів

Метали і сплави - це тверді *кристалічні* речовини, атоми або іони яких розташовані впорядковано (мають просторову когерентність). Коли енергія хімічного зв'язку набагато перевищує енергію теплового руху частинок, вони займають у просторі фіксоване положення, хоча і зберігають здатність коливатись з невеликою амплітудою навколо цих положень. Унаслідок цього утворюється речовина, здатна зберігати свою форму, що є характерною ознакою твердого кристалічного стану. На відміну від кристалічних *аморфні тіла* характеризуються наявністю лише ближнього порядку, тобто узгодженістю взаємного розташування окремих частинок. Через відсутність дальнього порядку аморфні тіла є ізотропними, а їх макроскопічні властивості без зовнішніх впливів не залежать від напрямку. В порівнянні з кристалом тієї самої речовини аморфні тіла мають більший об'єм і ентропію, а характерною їх ознакою є плавлення в деякому температурному інтервалі.

Для опису внутрішньої будови кристалів застосовують поняття *кристалічних ґраток*, що являють собою просторовий каркас, у вузлах якого розташовані частинки (атоми, іони, молекули). У вузлах кристалічних ґраток металів знаходяться позитивно заряджені іони. При утворенні таких кристалів атоми настільки зближаються, що відбувається перекривання хмар валентних електронів, унаслідок чого останні стають узагальненими і набувають можливість віль-

но переміщуватися по всьому об'єму кристала. В ідеальному випадку метали, як і всі кристалічні тіла, мають дальній порядок; їм притаманна глобальна структура, тобто розташування частинок є цілком прогнозованим на великих відстанях (аж до межі кристала).

Вузли у будь-яких кристалічних ґраток розташовуються в різних площинах, які називають *кристалографічними* (рис. 1.1) Найменший об'єм металу, який характеризує атомно-кристалічну будову в цілому, носить назву *елементарної комірки*, що являє собою паралелепіпед, простим переміщенням якого вздовж трьох напрямків можна побудувати просторові кристалічні ґратки. Кількісними характеристиками елементарної комірки є розміри її ребер (так званий *період* або *стала ґраток* і *кути* між її гранями).

Якщо вузли кристалічних ґраток розташовані тільки у вершинах паралелепіпеда, то ґратки називають *простими*, а якщо, крім цього, вузли знаходяться і в центрі основ паралелепіпеда - *базоцентрованими*. Якщо вузол присутній у центрі комірки, ґратки називають *об'ємноцентрованими*, а в разі присутності вузлів у центрі кожної з бокових граней - *гранецентрованими*. Для металів найпоширеніші такі типи кристалічних ґраток як кубічна об'ємноцентрована (ОЦК), кубічна гранецентрована (ГЦК) та гексагональна щільноупакована (ГЦУ).

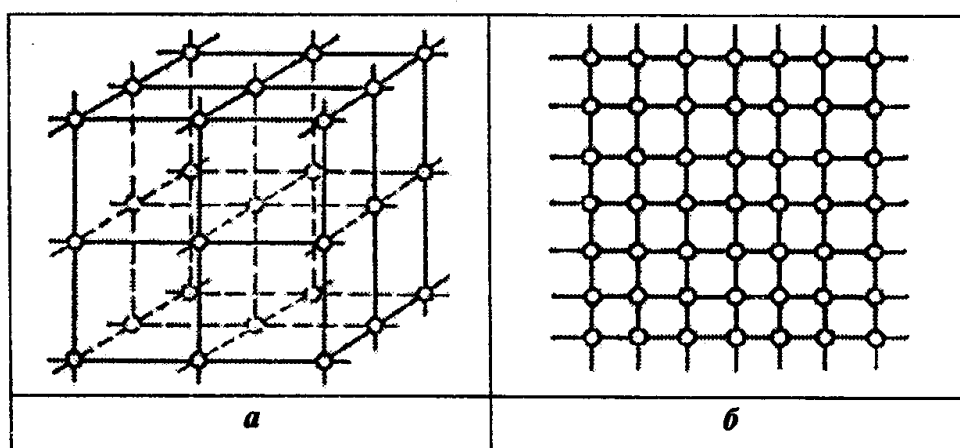


Рис. 1.1.– Модель просторових кристалічних ґраток металу (а) та розташування атомів у площині (б)

В об'ємноцентрованих кубічних ґратках (рис. 1.2а.) усі атоми розташовані у вершинах куба і центрі його об'єму. ОЦК мають такі метали: літій, натрій, кальцій, ванадій, хром, α -залізо, рубідій, ніобій, молібден, вольфрам тощо. Кубічні ґранецентровані ґратки (рис. 1.2б) при кристалізації утворюють алюміній, кальцій, γ -залізо, нікель, мідь, паладій, срібло, платина, золото та інші метали, атоми яких розташовуються у вершинах і центрах кожної з граней куба. Таким металом, як берилій, магній, кадмій, титан, кобальт, цинк, притаманне утворення гексагональних щільноупакованих ґраток (рис. 1.2в), елементарна комірка яких - шестигранна призма, у вершинах, центрах граней і всередині якої знаходяться атоми.

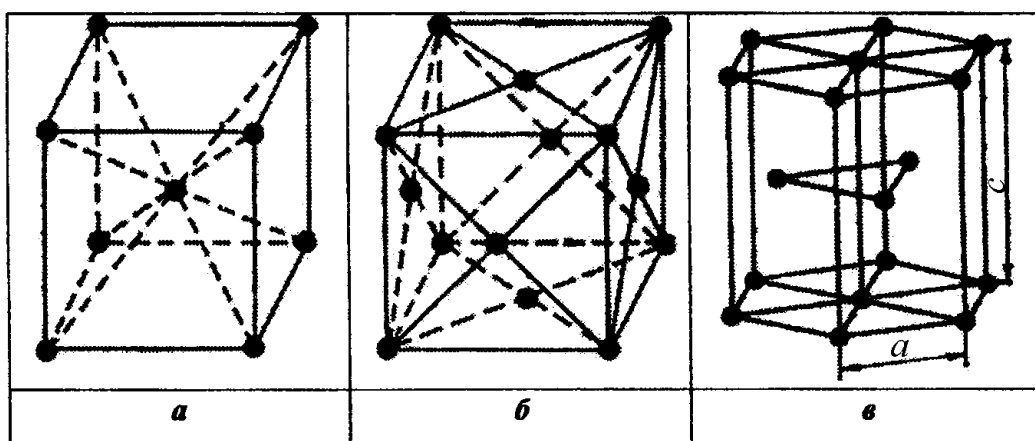


Рис. 1.2. – Розташування атомів у ґратках ОЦК (а), ГЦК (б) та ГЦУ (в)

1.3.Хімічні властивості металів

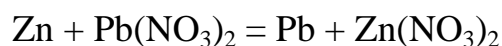
Основною хімічною властивістю металів є здатність їхніх атомів легко віддавати свої валентні електрони і переходити в позитивно заряджені іони. Типові метали ніколи не приєднують електронів, їхні іони завжди заряджені позитивно.

Тому що метали легко віддають при хімічних реакціях свої валентні електрони, типові метали є енергійними відновниками.

Здатність віддавати електрони проявляється у різних металів по-різному. Чим легше метал віддає свої електрони, тим він активніше, тим він більш енергійно вступає у взаємодію з іншими речовинами.

1.3.1. Взаємодія металів з розчинами солей інших металів

Зануримо шматочок цинку в розчин якої-небудь солі свинцю. Цинк починає розчинятися, а з розчину виділяється свинець. Рівняння реакції:



З рівняння видно, що ця реакція є типовою окисно-відновною реакцією. Сутність її зводиться до того, що атоми цинку віддають свої валентні електрони іонам двовалентного свинцю і перетворюються в іони цинку, а іони свинцю відновлюються і виділяються у вигляді металевого свинцю. Якщо діяти навпаки, тобто занурити шматочок свинцю в розчин солі цинку, то ніякої реакції не відбудеться. Це показує, що цинк більш активний метал, чим свинець, що його атоми легше віддають, а іони важче приєднують електрони, чим атоми та іони свинцю.

Витіснення одних металів з їхніх сполук іншими металами вперше було докладно вивчене російським ученим Бекетовим, який розташував метали за зменшенням їх хімічної активності в так званий “ряд витіснення”. В наш час ряд витіснення Бекетова має назву ряду напруг.

У табл.1.1 наведені значення стандартних електродних потенціалів деяких металів. Символом Me^+/Me позначений метал Me , занурений у розчин його солі. Стандартні потенціали електродів, що виступають як відновники стосовно водню, мають знак “–”, а знаком “+” відзначені стандартні потенціали електродів, що є окисниками.

Якщо розташувати метали в ряд за зростанням їх стандартних електродних потенціалів, то ми одержимо електрохімічний ряд напруг металів: Li, Rb, K, Ba, Sr, Ca, Na, Mg, Al, Mn, Zn, Cr, Fe, Cd, Co, Ni, Sn, Pb, H, Sb, Bi, Cu, Hg, Ag, Pd, Pt, Au.

Таблиця 1.1 – Стандартні електродні потенціали металів

Електрод	$E^0, \text{В}$	Електрод	$E^0, \text{В}$
Li^+/Li	-3,02	Co^{2+}/Co	-0,28
Rb^+/Rb	-2,99	Ni^{2+}/Ni	-0,25
K^+/K	-2,92	Sn^{2+}/Sn	-0,14
Ba^{2+}/Ba	-2,90	Pb^{2+}/Pb	-0,13
Sr^{2+}/Sr	-2,89	$\text{H}^+/\frac{1}{2}\text{H}_2$	0,00
Ca^{2+}/Ca	-2,87	Sb^{3+}/Sb	+0,20
Na^+/Na	-2,71	Bi^{3+}/Bi	+0,23
La^{3+}/La	-2,37	Cu^{2+}/Cu	+0,34
Mg^{2+}/Mg	-2,34	Cu^+/Cu	+0,52
Al^{3+}/Al	-1,67	Ag^+/Ag	+0,80
Mn^{2+}/Mn	-1,05	Pd^{2+}/Pd	+0,83
Zn^{2+}/Zn	-0,76	Hg^{2+}/Hg	+0,86
Cr^{3+}/Cr	-0,71	Pt^{2+}/Pt	+1,20
Fe^{2+}/Fe	-0,44	Au^{3+}/Au	+1,42
Cd^{2+}/Cd	-0,40		

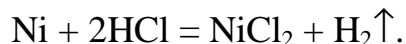
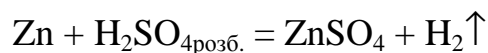
Ряд напруг характеризує хімічні властивості металів:

1. Чим менше електродний потенціал металу, тим сильніше його відновна здатність.
2. Кожен метал здатний витискувати (відновлювати) з розчинів солей ті метали, що розташовані в ряді напруг справа від нього.
3. Усі метали, що мають негативний стандартний електродний потенціал, тобто, що розташовані в ряді напруг зліва від Гідрогену, здатні витискувати водень з розчинів кислот (окрім сульфатної концентрованої та нітратної кислот).

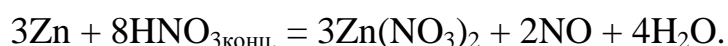
Необхідно відзначити, що представлений ряд характеризує поведінку металів і їх солей тільки у водних розчинах і за кімнатної температури. Окрім того, потрібно приймати до відома, що висока електрохімічна активність металів не завжди означає його високу хімічну активність. Наприклад, ряд напруг починається літієм, тоді як більш активні в хімічному відношенні рубідій і калій розташовані справа від літію. Це пов'язано з винятково високою енергією процесу гідратації іонів літію в порівнянні з іонами інших лужних металів.

1.3.2.Взаємодія металів з розчинами кислот і лугів

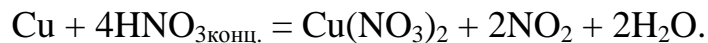
Метали, що розташовані в ряду напруг до Гідрогену витискують водень з розбавлених розчинів сильних кислот (HCl, H₂SO₄, HI, HBr):



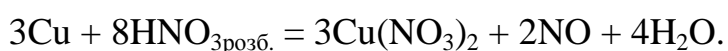
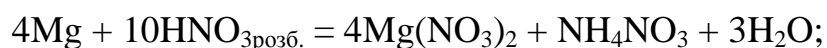
Метали, розташовані в ряду напруг після Гідрогену (Cu, Ag, Au), не взаємодіють з розбавленими розчинами кислот неокиснювального типу. Кислоти, що мають окиснювальні властивості (HNO₃, HClO₄, H₂SO_{4конц.}) при взаємодії з металами не виділяють водень, а відновлюються, в залежності від активності металу і концентрації кислоти, до різних продуктів. Так, нітратна кислота високої концентрації відновлюється активними металами (Mg, Zn та ін.) до оксидів Нітрогену NO, N₂O та Нітрогену (N₂):



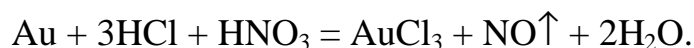
Неактивними металами (Cu, Ag та ін.) концентрована нітратна кислота відновлюється до оксиду Нітрогену(IV) (NO₂):



Розбавлені розчини нітратної кислоти відновлюються активними металами до N₂ і NH₃, а неактивними металами – до N₂O і NO:



Деякі метали, наприклад, Au, Al, Cr, у розчинах нітратної кислоти можуть пасивуватися (покриватися захисною плівкою). Такі метали розчиняються в розчинах нітратної кислоти з добавками хлоридної кислоти. Суміш нітратної і хлоридної кислот (складу в об'ємних частках 1:3) називають "царською водкою".



Концентрована сульфатна кислота відновлюється неактивними металами (Cu, Ag та ін.) до SO₂:

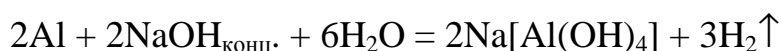


Активні метали відновлюють сульфатну кислоту до сульфуру і, навіть, до сірководню:



Метали головної підгрупи першої та другої групи періодичної системи Д. І. Менделєєва не взаємодіють з лугами.

Амфотерні метали III – VI груп реагують з лугами та розчинами луг з утворенням солей та водню:



d-метали в розчинах луг пасивуються.

d-метали, що проявляють амфотерні властивості, можуть реагувати з розчинами лугів:



Деякі метали можуть реагувати з лугами тільки в присутності окисників.

РОЗДІЛ 2. ГАЛЬВАНІЧНІ ЕЛЕМЕНТИ

Основні принципи, що лежать у основі дії гальванічних елементів, тісно пов'язані з особливістю кристалічної структури металів. Якщо занурити активний метал, наприклад, цинк у водний розчин його солі (ZnSO_4), то іони цинку почнуть переходити в розчин під впливом електростатичних сил, що діють з боку полярних молекул води. В зв'язку з цим метал, у якому залишається надлишок електронів, заряджається негативно, а розчин довкола металу - позитивно. (рис. 2.1). Кількість іонів цинку, що переходять у розчин, дуже мала. Негативний заряд, який виникає на металі, починає притягувати назад іони цинку. Так, через деякий час настає рівновага: кількість іонів, що залишають ґратку металу дорівнює кількості іонів, що повертаються на метал.

Цій рівновазі відповідає відповідний рівноважний електродний потенціал.

Іони, що перейшли до розчину не можуть розподілятися рівномірно в об'ємі розчину, а у наслідок електростатичного тяжіння до негативного зарядженого металу розташовуються близько до поверхні і утворюють подвійний електричний шар (рис. 2.1).

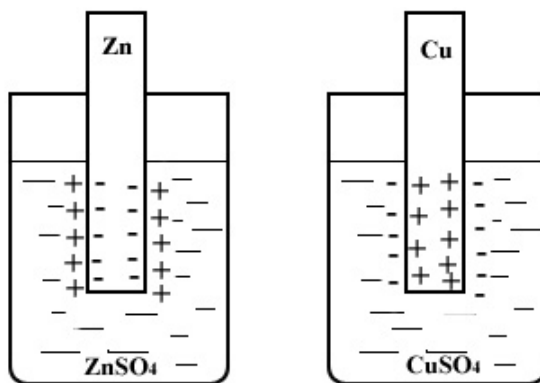


Рис. 2.1.– Подвійний електричний шар

Для малоактивних металів рівноважна концентрація іонів набагато менша. Якщо занурити малоактивний метал (наприклад мідь) у розчин його солі (CuSO_4) з концентрацією більшою, чим рівноважна концентрація іонів міді, то частина катіонів перейде з розчину на електрод. Поверхня електрода заряджається позитивно, а розчин – негативно за рахунок залишкової кількості аніонів (рис. 2.1).

Для того щоб порушити рівноважний стан подвійних електричних шарів, треба щоб у процесі переходу іонів активного металу в розчин його електрони перетікали на неактивний метал. Такі умови можна забезпечити в гальванічному елементі (рис. 2.2).

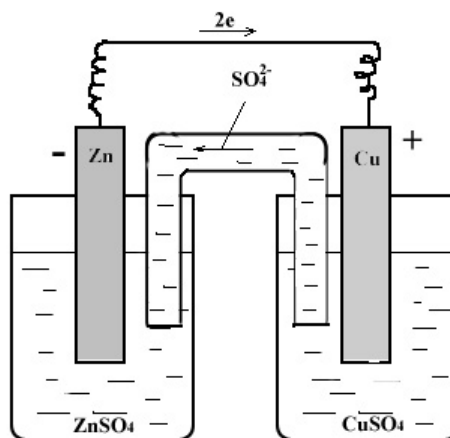


Рис. 2.2 – Мідно-цинковий гальванічний елемент

Якщо сполучити дві пластини (цинкову та мідну) провідником, то накопичені на цинку електрони будуть перетікати до мідної пластини. Таким чином цинк знову отримає можливість посылати все нові та нові кількості іонів цинку в розчин. На мідній пластині іони міді будуть розряджатися і виділятися у вигляді металічної міді. Цей процес відбуватиметься доти, доки не розчиниться весь цинк, або не буде використано всю мідну сіль (CuSO_4). Процеси, що відбуваються на мідно-цинковому гальванічному елементі можна відобразити такими рівняннями:

негативний електрод (анод) $\text{Zn}^0 - 2e^- \rightarrow \text{Zn}^{2+}$ анодний процес

позитивний електрод (катод) $\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}^0$ катодний процес

$\text{Zn}^0 + \text{Cu}^{2+} = \text{Cu}^0 + \text{Zn}^{2+}$ сумарний процес

Таким чином за рахунок протікання цієї окисно-відновної хімічної реакції в мідно-цинковому гальванічному елементі утворюється безперервний потік електронів (електричний струм).

Гальванічним (електрохімічним) елементом називається прилад для отримання електричного струму за рахунок електрохімічних реакцій.

Електрохімічний ланцюг є рівноважним за умови, що електрохімічна рівновага спостерігається на кожній фазовій межі, а різниця потенціалів ланцюга скомпенсована різницею потенціалів від зовнішнього джерела струму.

ЕРС - *електрорушійна сила* E (B) дорівнює різниці, електродних потенціалів його півелементів

$$E = \varphi_K - \varphi_A$$

φ_K — потенціал катодного електроду (правий півелемент)

φ_A — потенціал анодного електроду (лівий півелемент)

Півелемент або електрод – це електрохімічна система, містить що найменше дві фази, одна з яких є провідником першого роду (металом), друга – провідником другого роду (розчином електроліту). В нашому випадку металева пластинка, занурена в розчин солі цього металу.

ЕРС гальванічного елемента завжди позитивна, тому що відповідає процесу, який відбувається самодовільно з позитивною роботою ($\Delta G < 0$). ЕРС ланцюга вважається позитивною, якщо катіони під час роботи ланцюга переходять у розчин від електрода, що записаний ліворуч (анода), у напрямку до електрода, що записаний праворуч (катода). В тому ж напрямку рухаються й електрони в зовнішньому ланцюгу. Таким чином, при записі елемента, лівий електрод завжди має потенціал менший ніж правий, а для електрохімічного ланцюга: ліворуч розташовують електрод, що має негативний потенціал; розчини обох електродів відокремлюють від металу однією вертикальною лінією. Контакт двох розчинів показують двома суцільними лініями, якщо між розчинами знаходиться сольовий місток. У такому разі потенціал, що виникає на межі поділу двох розчинів (дифузійний потенціал) зведено до мінімального значення і він залишається сталим під час вимірювань. Отже, мідно-цинковий гальванічний елемент можна записати так:



За умовно-нульовий потенціал обрано потенціал стандартного водневого електрода (рис. 2.3):

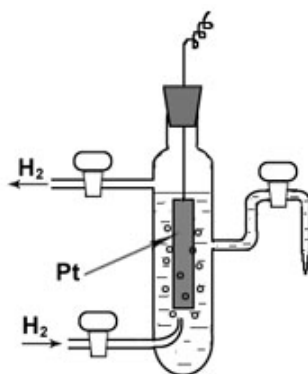


Рис. 2.3 – Стандартний водневий електрод

$\text{H}^+ | \text{H}_2 (p_{\text{H}_2} = 1.013 \cdot 10^5 \text{ Па}) \text{Pt}$ в якому активність (молярна концентрація)

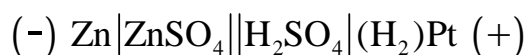
іонів водню в розчині дорівнює одиниці. Електродна реакція $2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2$.

Електродним потенціалом метала називається величина, що дорівнює ЕРС гальванічного елемента, складеного з даного електрода і стандартного водневого електрода, що знаходиться в розчині з одиничною активністю (молярною концентрацією) іонів водню з тиском водню $1.013 \cdot 10^5 \text{ Па}$.

Стандартний електродний потенціал металу відповідає потенціалу даного металу (електрода) в розчині з активністю (молярною концентрацією) іонів даного металу що дорівнюють одиниці. Наприклад для знаходження електродного потенціалу цинкового електроду треба скласти гальванічний елемент (рис. 2.4):



Рис. 2.4 – Гальванічний елемент



$$\frac{\text{МОЛЬ}}{1 \text{ ДМ}^3} \quad \frac{\text{МОЛЬ}}{1 \text{ ДМ}^3}$$

ЕРС цього елементу, в якому відбувається реакція $\text{Zn}^0 + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2$,

дорівнює $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0.762\text{В}$.

Електродний потенціал півелемента, в якому відбувається окисний процес, наприклад $\text{Me}^{n+} + 2e^- \rightarrow \text{Me}$ розраховують за рівнянням Нернста:

$$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = \varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln c(\text{Me}^{n+}), \text{ де}$$

$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}$ – електродний потенціал метала

$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0$ – стандартний електродний потенціал

R – газова стала

T – температура в К

F – число Фарадея

n – кількість електронів, що беруть участь у елементарному електрохімічному процесі.

Якщо взяти $\theta = 2.303 \frac{RT}{F}$, то при активності металу (молярній концентрації), що дорівнює одиниці отримаємо спрощене рівняння:

$$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = \varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 + \frac{0.059}{n} \ln c(\text{Me}^{n+}), \text{ або при } 25^\circ\text{C:}$$

$$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = \varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 + \frac{I}{n} \ln c(\text{Me}^{n+})$$

Так, для гальванічного елемента з метою знаходження стандартного електродного потенціалу цинку запишемо:

$$E = \varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$$

$$\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0$$

$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg c(\text{Zn}^{2+}), \quad \text{якщо}$$

$$c(\text{Zn}^{2+}) = 1 \frac{\text{моль}}{\text{дм}^3}, \text{ то маємо } E = 0 - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0$$

Якщо розмістити стандартні електродні потенціали металів, виміряних відносно стандартного водневого електрода, в порядку збільшення значення електродного потенціалу, то утворюється ряд напруг металів (табл.1).

Теоретичне й практичне значення ряду напруг металів полягає в тому, що всі елементи в ньому розміщені в залежності від їх електрохімічних властивостей. Водень займає центральне положення. До нього зліва направо розміщені активні метали з негативними потенціалами. Після водню справа розміщені малоактивні метали з позитивними потенціалами. Основні висновки, які можна зробити виходячи з положення металу в ряді напруг:

1. Числові величини електродного потенціалу в ряді напруг для кожного металу є його стандартними потенціалами у вольтах, відносно стандартного водневого електрода, потенціал якого прийнято вважати таким, що дорівнює нулю.
2. Кожен метал цього ряду, що стоїть лівіше витискує всі метали, що стоять справа, з розчинів їх солей.
3. Метали, що стоять у ряду до водню витискують водень з розчинів неокиснювальних кислот.

Зробимо розрахунок ЕРС для гальванічного елемента:



$$0.1 \frac{\text{моль}}{\text{дм}^3} \quad 0.01 \frac{\text{моль}}{\text{дм}^3}$$

$$E = \varphi_{\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}} - \varphi_{\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}} ;$$

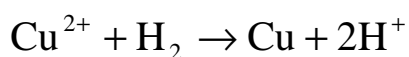
$$\varphi_{\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}} = \varphi_{\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}}^0 + \frac{0.059}{2} \lg 0.01 = 0.34 - 0.059 = 0.28\text{В} ;$$

$$\varphi_{\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}} = \varphi_{\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}}^0 + \frac{0.059}{2} \lg 0.1 = -0.76 - 0.03 = -0.79\text{В} ;$$

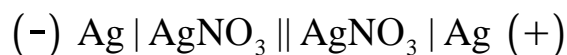
$$E = 0.28 - (-0.79) = 1.07 \approx 1.1\text{В}$$

Розрізняють гальванічні елементи:

а) хімічні, в яких ЕРС виникає внаслідок різної хімічної природи електродів. Під час їхньої роботи відбуваються хімічні перетворення компонентів. Наприклад, у гальванічному елементі



б) концентраційні елементи, що складаються з ідентичних за фізичним станом і хімічною природою учасників окисно-відновного процесу. Наприклад два, однакових метала, які занурено в розчин солі того ж метала, з різною концентрацією. Анодом є півелемент з меншою концентрацією розчину солі:



$$0.01 \frac{\text{моль}}{\text{дм}^3} \quad 0.1 \frac{\text{моль}}{\text{дм}^3}$$

ЕРС виникає за рахунок дифузії іонів, а не за рахунок хімічної реакції.

РОЗДІЛ 3. КОРОЗІЯ МЕТАЛІВ

Корозія – процес самодовільної фізико-хімічної взаємодії між металом і середовищем, який призводить до зміни властивостей металу (чи до втрати його функціональних характеристик).

Характерні ознаки:

процес самодовільний, завжди негативного забарвлення, пов'язаний з погіршенням властивостей металів і виробів;

відбувається на межі розділу фаз: метал – рідина; метал – газ.

Середовище, що викликає корозію, називають корозійним або агресивним. Унаслідок взаємодії металу й корозійного середовища утворюються хімічні сполуки, які називають продуктами корозії, зумовлені цією взаємодією зміни стану або властивостей окремих складових цієї системи – корозійним ефектом. Чинники, що впливають на швидкість, вид і розподіл корозії, називають чинниками корозії (факторами корозії). Чинники, пов'язані з природою металу (хімічний склад, структура, стан поверхні), називають внутрішніми, зумовлені впливом корозійного середовища (склад, гідро– або аеродинамічні умови, тиск, температура, механічні навантаження) – зовнішніми чинниками. За характером пошкодження поверхні металу або порушення його фізико-хімічних властивостей корозійні руйнування поділяють на рівномірні і нерівномірні.

Види корозійних руйнувань приведені на рис. 3.1.

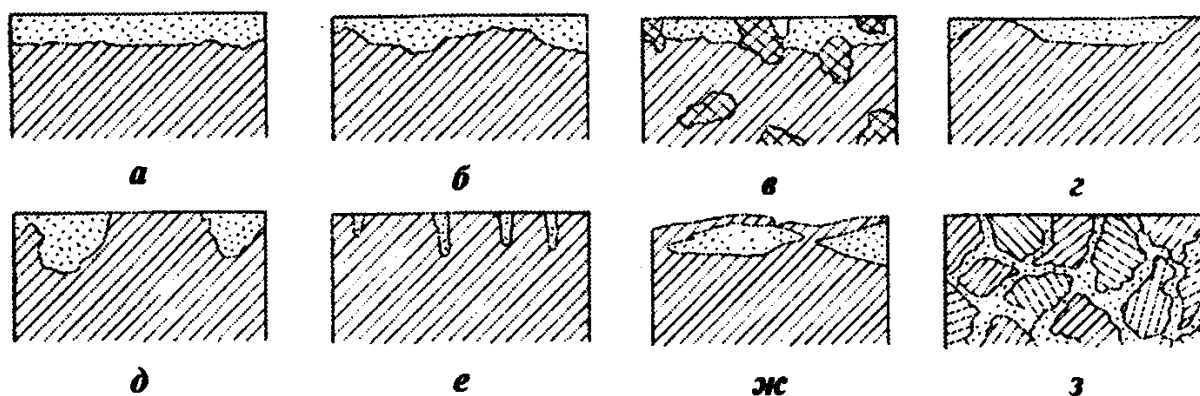


Рис. 3.1. – Види корозійних пошкоджень:

*а - суцільна рівномірна; б - суцільна нерівномірна; в - структурно-вибіркова;
г - плямами; д - виразкова; е - точкова (пітінгова); ж - підповерхнева;
з - міжкристалітна*

Нерівномірна корозія (точкова або міжкристалічна) більш небезпечна, ніж рівномірна, тому що призводить до різкого зниження опору металу, або утворення наскрізних дефектів у металевих виробках.

За умовами експлуатації та видом корозійного середовища розрізняють:

- атмосферну корозію;
- підземну корозію;
- морську корозію;
- корозія в розплавах електролітів;
- корозійно-механічне руйнування;
- корозія при терті;
- корозія під дією блукаючих струмів.

За механізмом протікання корозії розрізняють хімічну й електрохімічну.

Хімічна корозія це самодовільне руйнування металу в неелектропровідних середовищах. При хімічній корозії процес окиснення металу й відновлення окисника відбувається за одну стадію (хімічний процес).

До хімічної корозії відносять:

корозія в неелектролітах (бензин, бензол, бром);

газова корозія – корозія при контакті металу з сухими газами за високих температур (наприклад, корозія матеріалів двигуна внутрішнього згорання, лопаток газових турбін та інше).

Типовим процесом хімічної корозії є окиснення металів у атмосфері кисню.



Найбільш небезпечна газова корозія протікає за температури вище 600°C.

Електрохімічна корозія – це процес самодовільного розчинення металів у розчинах електролітів у процесі якого окислення металів і відновлення окисника відбувається на різних стадіях і ділянках металу. Електрохімічна корозія виникає при контакті металу з електролітом.

Поверхня кожного металу гетерогенна (неоднорідна) і складається з багаточисленних короткозамкнутих мікроелектродних елементів. При контакті з розчином електроліту мікрогальванічні корозійні елементи починають функціонувати, що призведе до руйнування поверхні металу.

Причини, які зумовлюють гетерогенність у системі метал – електроліт різні. Найголовніші з них три: неоднорідність металевої фази, неоднорідність рідкої фази і неоднорідність викликана зовнішніми факторами.

Неоднорідність металевої фази викликана наявністю електропровідних включень (домішок або компонентів сталі); сплаву; наявністю поверхневих дефектів (дислокацій та інших); анізотропність металевого кристала; неоднорідність захисних оксидних плівок на поверхні металу.

Неоднорідність рідкої фази (електроліту) пов'язана з різною концентрацією іонів даного металу на різних ділянках контакту фаз; концентрацією розчиненого в електроліті кисню; відмінністю величини рН для різних зон об'єму електроліту.

Неоднорідність дії фізичних умов викликається нерівномірністю температури відповідних ділянок поверхні металу при контакті їх з електролітом або нерівномірністю дії зовнішнього електричного поля.

Принципова схема електрохімічного руйнування металу приведена на (рис. 3.2).

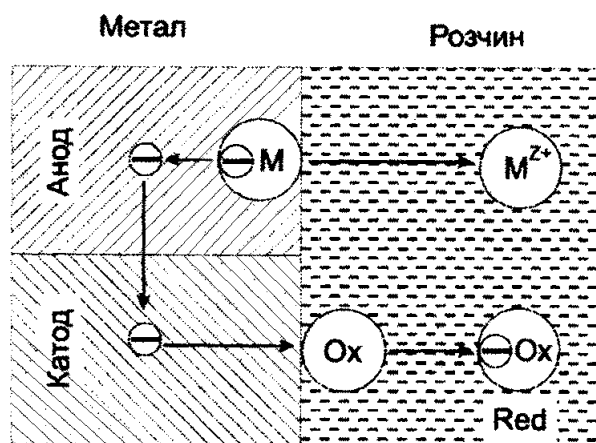
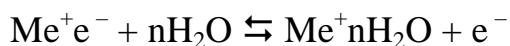


Рис. 3.2. – Схема процесу електрохімічної корозії

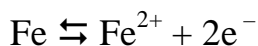
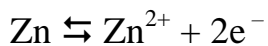
Анодний і катодний процеси в мікрогальванічному корозійному процесі взаємопоєднані, уповільнення одного з них веде до гальмування другого.

Таким чином при протіканні електрохімічної корозії одночасно протікають два електродних процеса.

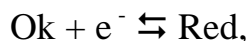
1. Анодний – перехід іонів металу в розчин і утворенням на анодній ділянці металу еквівалентної кількості електронів, що перетікають до катодної ділянки металу.



Прикладом таких процесів є реакції окиснення:



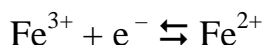
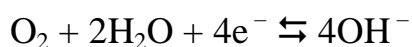
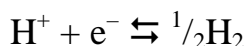
2. Катодний – зв'язування електронів атомами або молекулами електроліту (деполяризаторами) на поверхні металу, які при цьому відновлюються:



де Ok – окисник, що знаходиться в розчині електроліту;

Red – його відновна форма.

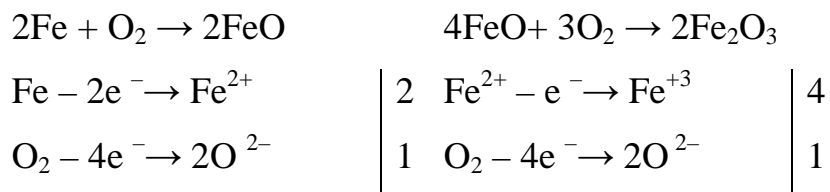
Прикладом катодних процесів можуть бути такі реакції відновлення:



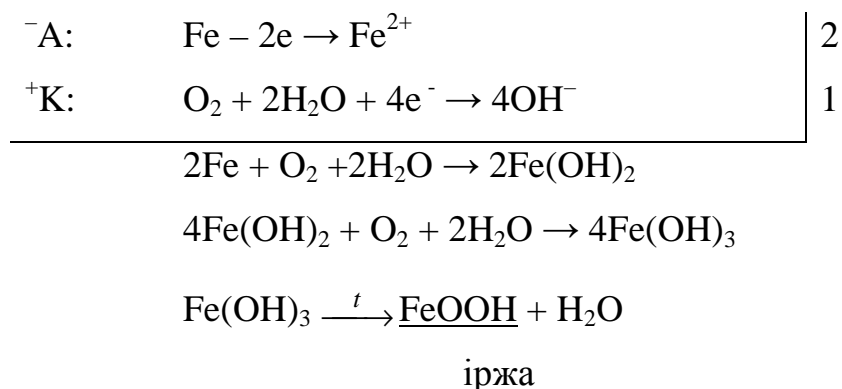
Анодний і катодний процеси, що наведені на схемі умовно називають первинними процесами, а продукти їх взаємодії первинними продуктами корозії. В процесі протікання електрохімічної корозії можуть відбуватися вторинні процеси: взаємодія первинних продуктів корозії між собою і електролітом, а також з газами, що розчинені в електроліті. При цьому можуть утворюватися вторинні продукти корозії (гідроксиди, фосфати, силікати металів), які є малорозчинними у водних середовищах. У загальному вигляді вторинні продукти гальмують швидкість протікання електрохімічної корозії. Утворення вторинних продуктів характерне для електрохімічної корозії, яка протікає в нейтральних або лужних середовищах.

Приклади протікання корозійних процесів

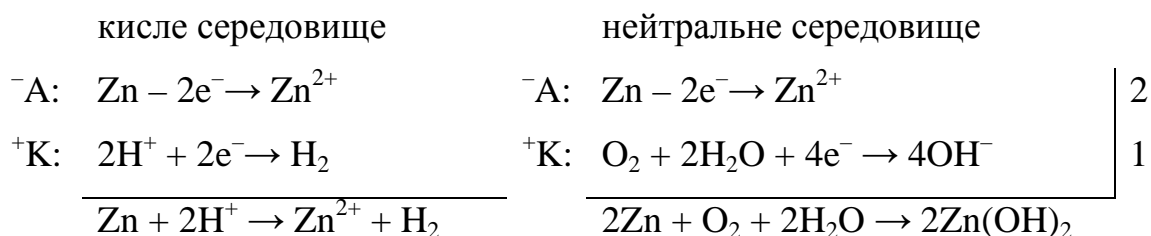
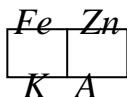
1. Хімічна корозія заліза в сухому повітрі:



2. Електрохімічна корозія заліза у вологому повітрі:



3. Електрохімічна корозія металів, які контактують у кислому й нейтральному середовищі:



РОЗДІЛ 4. ЕЛЕКТРОХІМІЧНА КОРОЗІЯ

Електрохімічною корозією називається самочинне руйнування металів у результаті електрохімічної реакції з навколишнім середовищем. Останнє називається корозійним. У випадку електрохімічної корозії корозійне середовище повинне бути електропровідним – розчином електроліту.

Цей вид корозії найпоширеніший. Прикладом його є руйнування металевих конструкцій, приладів, деталей машин у ґрунтових, річкових і морських во-

дах, в атмосфері під адсорбованими плівками вологи, у парових котлах, у технічних розчинах під дією мастильно-охолоджувальних рідин, які застосовуються при механічній обробці металів.

Сутність електрохімічної корозії пояснюють теорія локальних елементів і кінетична теорія.

4.1. Теорія локальних елементів

Засновником теорії локальних елементів вважають швейцарського дослідника Де Ла Ріва (1830 р.). Основні положення цієї теорії були сформульовані в роботах радянського вченого Г.В. Акімова. Теорія пояснює корозію технічних металів, тобто металів, які мають домішки інших металів або сполук з електронною провідністю електричного струму.

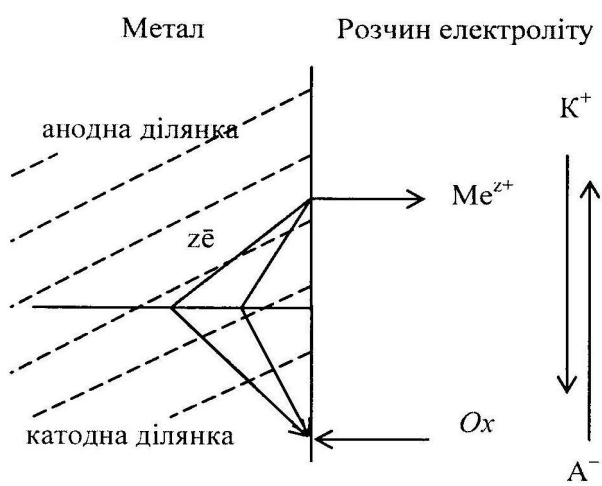
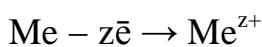


Рис. 4.1 – Схема електрохімічного корозійного процесу
(K^+ – катіон, A^+ – аніон)

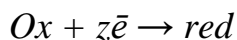
Це означає, що при контакті з електролітом на його поверхні виникають ділянки з меншим потенціалом (анодні) і з більшим потенціалом (катодні). На них перебігають анодна й катодна реакції.

На поверхні анодної ділянки відбувається анодна реакція, тобто окиснення металу:



Іони металу переходять у розчин (див. рис. 4.1), а в металі залишаються електрони, які звільнилися в реакції окиснення. Більша частина електронів на-

прямлено переміщається на катодну ділянку (із-за різниці потенціалів), де вони беруть участь у катодній реакції, тобто в реакції відновлення окисника з корозійного середовища:

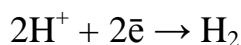


Таким чином, сумарний корозійний процес включає окиснення металу на його анодній ділянці, направлений рух заряджених частинок у провідниках (електронів з анодних ділянок на катодні та іонів K^+ і A^- в електроліті, рис. 4.1) і відновлення окисника на катодній ділянці. У результаті на поверхні кородуючого металу виникає корозійний елемент, у якому є безпосередній контакт між анодною ділянкою (анодом) і катодною ділянкою (катодом). На відміну від ГЕ, електронні провідники анода і катода якого з'єднані металевим провідником, корозійний елемент є короткозамкненим. Струм, який виникає при роботі короткозамкненого елемента, називається локальним. Корозійний елемент не може виробляти електричну роботу. Вся хімічна енергія при корозії повністю перетворюється в теплову енергію. Метал розігрівається, якщо в корозійному елементі не відбуваються інші види робіт (наприклад, робота розширення газу, що виділяється на електроді).

У відповідності з теорією локальних елементів на поверхні металу виникає безліч корозійних елементів з мікроелектродами дуже малої площі (через існування на ній катодних і анодних ділянок).

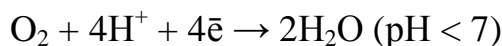
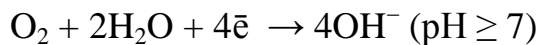
Процес відведення електронів з катодних ділянок під час електрохімічної корозії називається деполяризацією, а окисники з корозійного середовища, які виконують цю функцію, – деполяризаторами. Деполяризатор тільки віднімає валентні електрони від металу, а також забезпечує перехід його в окиснений стан, але не утворює з металом хімічну сполуку. Найбільш поширеними деполяризаторами є катіони Гідрогену і молекули кисню.

Випадок електрохімічної корозії називається корозією з водневою деполяризацією, якщо в реакції відновлення беруть участь іони Гідрогену:



При водневій деполяризації корозія супроводжується виділенням газоподібного водню.

Більш сильним окисником, ніж катіон Гідрогену є кисень, розчинений у корозійному середовищі. Реакціями відновлення за участю кисню можуть бути такі:

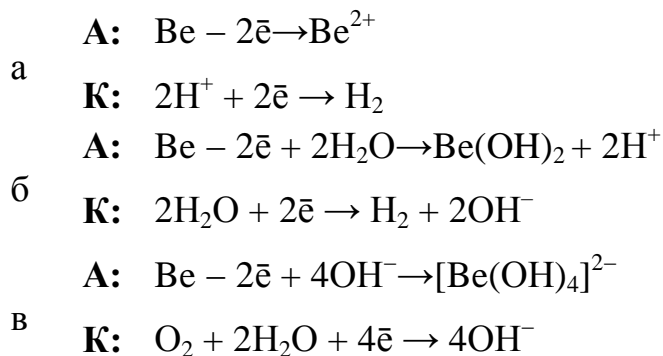


Цей випадок електрохімічної корозії називається корозією з кисневою деполяризацією. При корозії з кисневою деполяризацією кисень поглинається.

Приклад 1. Розглянути корозію виробу з берилієвої бронзи: а) у кислому середовищі (розчин НСІ); б) в дистильованій деаерованій воді (видалено повітря); в) в сильнолужному аерованому середовищі (розчин лугу КОН, насичений повітрям). Привести рівняння електродних процесів. Які речовини є продуктами корозії в кожному випадку?

Розв'язання. Берилієва бронза — це сплав міді з берилієм. Кристали міді будуть катодними ділянками, а берилію в усіх середовищах — анодними ділянками на поверхні кородуючої бронзи, оскільки ОВ-потенціал мідного електрода значно більший, ніж берилієвого ($\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,334 \text{ В}$, $\varphi_{\text{Be}^{2+}/\text{Be}}^0 = -1,847 \text{ В}$ у кислому середовищі, $\varphi_{\text{Be}(\text{OH})_2/\text{Be}}^0 = -2,23 \text{ В}$ у нейтральному середовищі, $\varphi_{\text{Be}(\text{OH})_2/\text{Be}}^0 = -2,62 \text{ В}$ у лужному середовищі). Корозія з водневою деполяризацією відбувається у випадках а і б, а з кисневою — у випадку в.

Рівняння електродних процесів:



У першому випадку продукти корозії – водень і розчинна сіль BeCl_2 . У другому – водень і нерозчинна основа ($\text{Be}(\text{OH})_2$), у третьому – розчинна комплексна сіль ($\text{K}_2[\text{Be}(\text{OH})_4]$).

Приклад 2. При роботі корозійного елемента $\text{Al} | \text{H}_2\text{O}, \text{O}_2 | \text{Cr}$ на хромовому катоді на протязі 1 хв. 20 с виділилося 0,034 л кисню (н.у.). Написати рівняння електродних процесів. Обчислити масу алюмінію, який підлягав корозії, і локальний струм корозії.

Розв'язання. У даному корозійному елементі алюмінієвий електрод є анодом ($\varphi_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}}^0 = -1,663\text{В}$) тоді як хромовий електрод – катодом ($\varphi_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}}^0 = -0,744\text{В}$).

Електродні процеси:



Обчислимо масу алюмінію, який підлягає корозії, використовуючи другий закон Фарадея:

$$n\left(\frac{1}{3}\text{Al}\right) = n\left(\frac{1}{4}\text{O}_2\right);$$

$$\frac{m(\text{Al})}{M\left(\frac{1}{3}\text{Al}\right)} = \frac{V_0(\text{O}_2)}{M\left(\frac{1}{4}\text{O}_2\right)};$$

$$m(\text{Al}) = \frac{V_0(\text{O}_2) \cdot M\left(\frac{1}{3}\text{Al}\right)}{V\left(\frac{1}{4}\text{O}_2\right)} = \frac{0,034\text{л} \cdot 9 \text{ г / моль}}{5,6 \text{ г / моль}} = 5,5 \cdot 10^{-2} \text{ г};$$

Розрахуємо локальний струм корозії, що виникає в корозійному елементі, використовуючи перший закон Фарадея:

$$V_0(\text{O}_2) = \frac{V\left(\frac{1}{4}\text{O}_2\right) \cdot I \tau}{F}$$

$$I = \frac{V_0(\text{O}_2) \cdot F}{V\left(\frac{1}{4}\text{O}_2\right) \cdot \tau} = \frac{0,034\text{л} \cdot 96485 \text{ Кл / моль}}{5,6 \text{ г / моль} \cdot 80 \text{ с}} = 7,32 \text{ А}$$

4.2. Типи корозійних елементів і причини їх виникнення

На поверхні металу, який кородує, можуть утворюватися наступні типи корозійних елементів.

1. *Елементи з різномірними електродами.* Ці елементи з'являються на поверхні металу при наявності в ньому домішок інших металів або електропровідних сполук і при умові контакту металу з електролітом. Такий тип корозійних елементів виникає, наприклад, при електрохімічній корозії сталі (сплаву, який містить кристали заліза й кристали електропровідної сполуки – карбіду заліза Fe_3C), сірого чавуна (сплаву, який містить кристали заліза й кристали електропровідного графіту), технічного алюмінію, що містить домішки, наприклад, магнію або міді. Розглянемо схеми відповідних корозійних елементів.

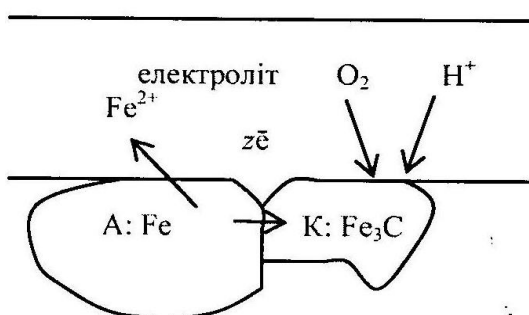


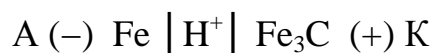
Рис. 4.2 – Схема корозії сталі

а) *корозія сталі* (рис.4.2). У процесі корозії сталі роль анодних ділянок виконують кристали заліза, катодних – кристали Fe_3C . Електрони, що звільнюються при окисненні заліза на анодних ділянках, переходять на катодні ділянки, де поглинаються деполаризаторами.

Катіони Феруму з анодних ділянок переходять у розчин, це означає окиснення заліза, інакше, корозію сталі. Залізо відноситься до металів, здатних кородувати як з водневою, так і з кисневою деполаризацією. При корозії сталі з водневою деполаризацією на електродах перебігають процеси окиснення заліза до двохвалентного стану і відновлення катіонів Гідрогену або молекул води в залежності від кислотності середовища:



Схема корозійного елемента, що працює в кислому середовищі:



При корозії сталі з кисневою деполяризацією на аноді можливий ще один процес – окиснення заліза до трьохвалентного стану, на катоді ж відновлюється кисень:

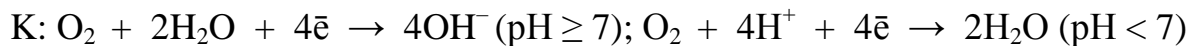
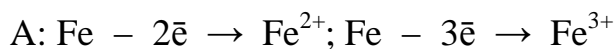
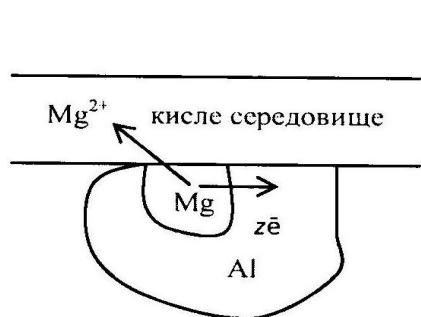
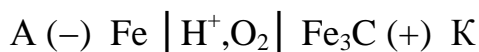


Схема корозійного елемента, що працює в кислому середовищі:



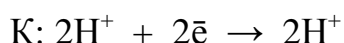
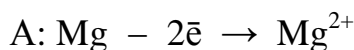
б) корозія технічного алюмінію, що містить домішки магнію (рис. 4.3). Розглянемо випадок корозії з водневою деполяризацією. Електрохімічна корозія можлива, якщо два метали (основний і домішок) одночасно контактують з корозійним середовищем. Виходячи з положення металів в електрохімічному ряді напруг металів, знаходимо, що алюміній менш

Рис. 4.3 – Корозія технічного алюмінію, що містить домішки магнію, з водневою деполяризацією

активний метал ($\phi_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}}^0 = -1,663 \text{ В}$) і в корозійному елементі, що утворюється, кристали алюмінію будуть катодними ділянками. Магній більш активний метал ($\phi_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}}^0 = -2,363 \text{ В}$), тому його кристали будуть анодними ділянками. Схема корозійного елемента:



Рівняння анодного і катодного процесів:



Кордують домішки. Домішки з більш активного металу сповільнюють корозію основного металу із-за утворення корозійних елементів.

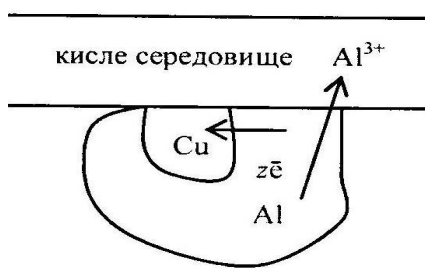


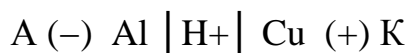
Рис. 4.4 – Корозія технічного алюмінію, що містить домішки міді, з водневою деполяризацією

в) корозія технічного алюмінію, що містить домішки міді, у кислому середовищі (рис. 4.4).

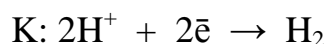
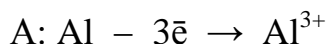
Виходячи з положення металів у електрохімічному ряді напруг металів, знаходимо, що алюміній більш активний метал ($\varphi_{Al^{3+}/Al}^0 = -1,663 \text{ В}$) і у корозійному елементі, що утворюється, кристали алюмінію

будуть анодними ділянками, а мідь – менш активний метал ($\varphi_{Cu^{2+}/Cu}^0 = +0,337 \text{ В}$) її кристали будуть катодними ділянками.

Схема корозійного елемента:



ОВ-процеси на аноді і на катоді:

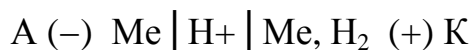


Корудує (окиснюється) алюміній. Домішки з менш активного металу прискорюють корозію основного металу із-за утворення корозійних елементів.

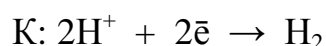
2. *Концентраційні елементи.* Корозійні елементи, які мають однакову природу анодних і катодних ділянок (один і той же метал), але відрізняються концентраціями електролітів або тисками газів, називаються концентраційними. Наприклад, це такі елементи, виникнення яких обумовлено різницею рН розчину, який укриває різні ділянки металу та елементи диференціальної аерації.

а) в перших з них аноди металеві (ділянки металу, що контактують з розчином з великим рН), катоди – водневі (ділянки металу, що контактують з розчином з малим рН). Приведений розподіл поверхні металу на анодні і катодні ділянки обумовлений залежністю ОВ-потенціалу водневого електрода від рН

Схема елемента:



Рівняння анодного і катодного процесів:



б) причина виникнення корозійних елементів диференціальної аерації – неоднакова аерація (омивання) повітрям різних ділянок металу, вкритих електролітом і, як наслідок, різна концентрація кисню в розчині електроліту, що вкриває різні ділянки. У таких елементах аноди металеві (ті ділянки металу, де розчиненого кисню в електроліті, що вкриває їх, мало), а катоди – кисневі (ділянки металу, де розчиненого кисню в електроліті досить багато). Розподіл поверхні металу на анодні і катодні ділянки обумовлений залежністю ОВ-потенціалу кисневого електрода від рН, згідно з яким ОВ-потенціал електрода збільшується зі збільшенням тиску кисню. Виникненням корозійних елементів диференціальної аерації пояснюється виразкове руйнування заліза під шаром іржі (корозія поширюється не по поверхні, а йде вглиб заліза). Потенціали ділянок заліза на його поверхні, які контактують з електролітом, насиченим киснем з атмосфери, більші за потенціали тих ділянок металу, що знаходяться на дні корозійної ями і доступ кисню до яких утруднений (рис. 4.5). Останні є залізними електродами, що виконують роль анодів у корозійних елементах. Кородують саме анодні ділянки заліза, які розташовані на дні корозійної ями. Корозія поширюється вглиб. Продукти корозії Fe^{2+} переходять в електроліт, що знаходиться в тріщинах іржі.

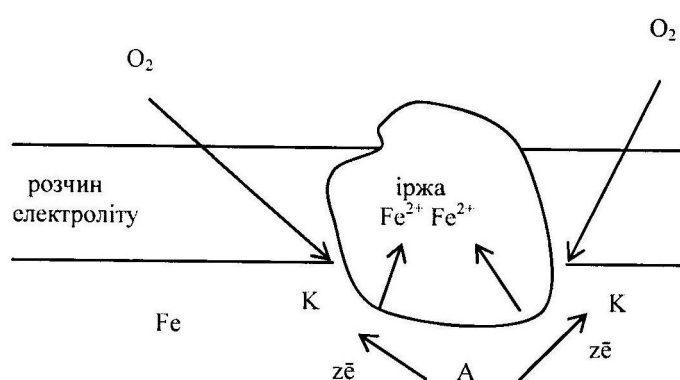


Рис. 4.5 – Виразкове руйнування заліза під шаром іржі (А і К – анодна і катодна ділянки металу)

Поверхневі ділянки заліза, стикаючись з електролітом, насиченим киснем, утворюють кисневі електроди (катоди). На цих ділянках відновлюється кисень, вони не кородують. Елементи диференціальної аерації викликають руйнування в щілинах (щілинна корозія), що утворюються

на стиках труб або в нарізних з'єднаннях, оскільки концентрація кисню в щілинах менша, ніж зовні.

3. *Термогальванічні елементи.* Відповідно до рівняння Нернста ОВ-потенціал металу залежить від температури й при її зростанні збільшується. Тому в парових котлах, теплообмінниках, у заглибних нагрівачах виникають корозійні елементи, природа електродів яких однакова, але температура різна. Ділянки металу з меншою температурою, контактуючи з розчином електроліту, є анодними й кородують, з більшою температурою – катодні, на них відновлюється деполяризатор.

4.3. Кінетична теорія електрохімічної корозії

Логічним наслідком теорії локальних елементів є неможливість корозії ідеально чистих металів, поверхня яких при контакті з електролітом має однаковий електродний потенціал у всіх її точках. Але практика показує, що вони кородують. Теорія локальних елементів одержала подальший розвиток у кінетичній теорії корозії, яка пояснює корозію чистих металів. У цій теорії швидкість електрохімічної корозії описується законами електрохімічної кінетики. Кінетичне тлумачення явищ електрохімічної корозії було вперше запропоноване О. Н. Фрумкіним (1932 р.), а далі розвивалося А. І. Шултіним, Я. В. Дурдіним, Я. М. Колотиркіним, В. В. Скорчеллетті, М. Гріном і ін.

4.3.1. Корозійний потенціал і струм корозії

Дотепер ми розглядали прості електроди. Заряди через межу поділу фаз у таких електродах переносяться одним видом частинок. До простих електродів відносяться металеві, наприклад, цинковий електрод. На ньому в прямій реакції відновлюються катіони Цинку з розчину. У зворотній реакції окиснюються атоми Цинку, катіони Цинку, що утворюються, переходять у розчин:



Заряди через межу поділу фаз, як у прямій, так і в зворотній реакціях, на цьому простому електроді переносяться одним видом частинок – катіонами Zn^{2+} .

На простому електроді встановлюється рівновага, яка характеризується постійним значенням електродного потенціалу, якщо електрод не включений в електричне коло. У стані рівноваги іони Цинку з однаковою швидкістю переходять з поверхні металу в розчин і з розчину на метал. Це приводить до того, що рівноважному потенціалу простого електрода відповідає *й баланс зарядів, і баланс речовини*.

Якщо ж цинкову пластинку занурити в підкислений розчин солі Цинку, то це вже змішаний електрод. На ньому, як і на простому електроді, якщо він не включений у електричне коло, встановлюється постійне значення електродного потенціалу. Постійність його забезпечується тільки балансом зарядів, а не балансом речовини.

У змішаному електроді, що розглядається, є один відновник (Zn) і два окисника (іони Zn^{2+} і H^+), що знаходяться в електроліті. Більш сильним окисником є H^+ (має більший стандартний ОВ-потенціал у порівнянні з Zn^{2+}). На поверхні цього змішаного електрода відбувається відновлення іонів Гідрогену й окиснення цинку:



Заряди через межу поділу між металом і розчином переносяться уже не одним, а двома видами частинок (катіонами H^+ у реакції відновлення і катіонами Zn^{2+} у реакції окиснення). Баланс зарядів на цьому змішаному електроді, а, значить, і постійне значення електродного потенціалу, встановлюються при умові, що в одиницю часу із цинкової пластинки в розчин переходить один катіон Zn^{2+} , а із розчину на метал два катіони H^+ . Цьому стану не відповідає баланс речовини, тому що маси катіону Zn^{2+} і двох катіонів H^+ різні. Отже, на одній і тій же ділянці поверхні металу змішаного електрода, а, значить, при однаковому електродному потенціалі, одночасно, а також незалежно друг від друга перебігають реакції окиснення і відновлення за участю різних частинок. Такі реакції називаються спряженими електрохімічними реакціями.

Кінетична теорія пояснює електрохімічну корозію чистих металів перебігом на їх поверхні спряжених реакцій: окиснення металу і відновлення деполяризатору з корозійного середовища. Ця теорія стверджує, що умовою перебігу корозії є різниця між потенціалами катодної й анодної реакцій, а не просторовий розподіл реакцій, як у теорії локальних елементів. Звернемося до рис. 4.6. Рівноважний потенціал ($\varphi_{\text{рівн.}, \text{Zn}^{2+} / \text{Zn}}$) реакції



менший за рівноважний потенціал ($\varphi_{\text{рівн.}, \text{H}^+ / \text{H}_2}$) реакції



При потенціалі водневого електрода, що дорівнює ($\varphi_{\text{рівн.}, \text{Zn}^{2+} / \text{Zn}}$), на ньому відбувається відновлення іонів H^+ зі швидкістю, що вимірюється відрізком j_k .

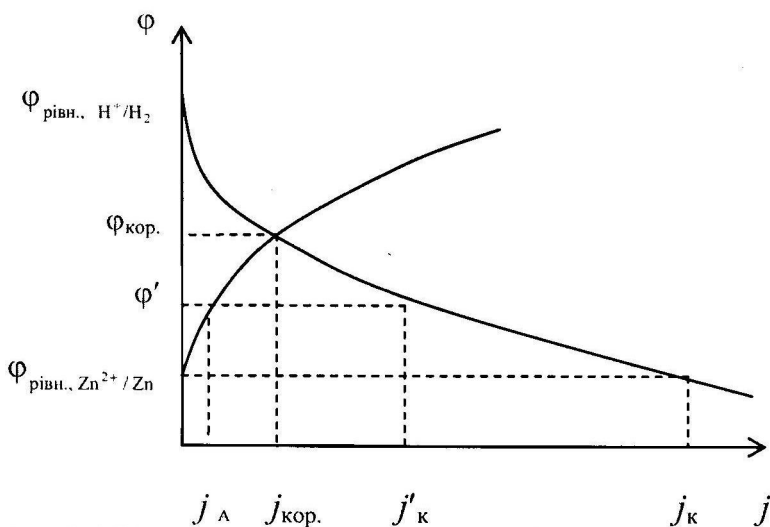


Рис. 4.6 – Поляризаційні криві для реакції окиснення цинку (анодна крива) і відновлення іонів Гідрогену (катодна крива), а також корозійний потенціал $\varphi_{\text{кор.}}$ і густина струму корозії $j_{\text{кор.}}$ при відсутності опору в системі

Для реакції (4.1) потрібні електрони, які знімаються іонами H^+ з поверхні металу. Внаслідок віддачі електронів деполяризатору потенціал електрода збільшується й, наприклад, стає рівним φ' . При цьому потенціалі окиснення цинку перебігає зі швидкістю j_A , а відновлення H^+ – зі швидкістю j'_k . Швидкість відновлення іонів Гідрогену зменшилася ($j'_k < j_k$), але все ж таки перевищує

швидкість окиснення ($j'_A < j_k$). А це означає, що число електронів, що знімаються з поверхні металу іонами Гідрогену в одиницю часу, більше за число електронів, що звільняються за цей же час у результаті окиснення металу. Тому по-

тенціал електрода буде продовжувати збільшуватися до встановлення стаціонарного стану, тобто стану, при якому число електронів, що знімаються з поверхні металу, дорівнює числу електронів, що віддаються металом. Цей стан наступить лише тоді, коли швидкість окиснення металу буде дорівнювати швидкості відновлення іонів Гідрогену.

Потенціал змішаного електрода, при якому настає стаціонарний стан, називається *корозійним* ($\Phi_{\text{кор.}}$) або *компромісним*, а відповідна густина струму – густиною струму корозії $j_{\text{кор.}}$ (див. рис. 4.6). Остання величина пропорційна швидкості корозії. Точка перетинання анодної і катодної кривих відповідає максимальному значенню густини струму корозії (при відсутності омичного опору). У реальних умовах опором в іонних і електронних провідниках ($R+r$) у системі кородуючий метал – корозійне середовище не можна зневажати. Наявність його приводить до зменшення швидкості корозії: $j'_{\text{кор.}} < j_{\text{кор.}}$ (рис. 4.7). З моменту встановлення корозійного потенціалу швидкість корозії буде постійною (при сталості концентрацій іонів металу і деполаризатора в розчині).

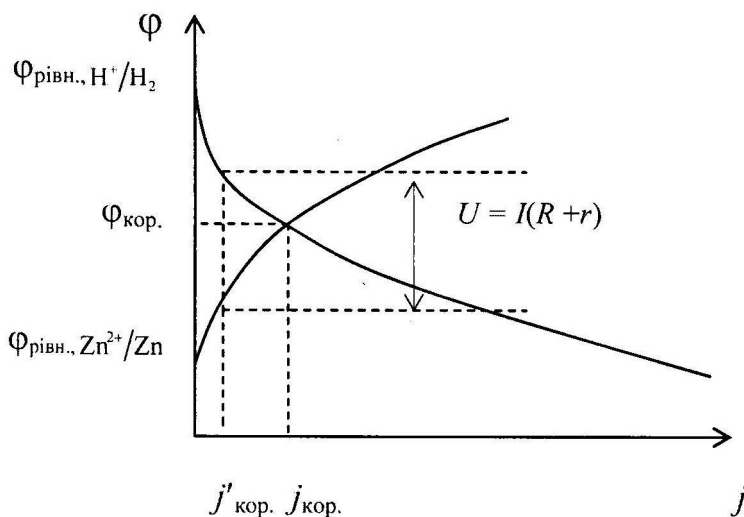


Рис. 4.7 – Швидкість корозії $j'_{\text{кор.}}$ у реальній системі при наявності опору в іонних і електронних провідниках ($R+r$)

Корозійний потенціал може бути близький за своєю величиною до рівноважного потенціалу металу $\Phi_{\text{рівн., Me}}$ або деполаризатора $\Phi_{\text{рівн., деп.}}$ при великому розходженні в поляризації анодного і катодного процесів. На рис. 4.8 а показана корозійна діаграма для випадку, коли поляризація катодної реакції, тобто відновлення деполаризатора, велика.

На графіку це виглядає як значне падіння потенціалу катодної реакції при збільшенні сили струму, анодна ж крива, тобто окиснення металу, полого. У цьому випадку потенціал $\varphi_{кор.}$ близький до $\varphi_{рівн.,Me}$, а швидкість корозії обмежується швидкістю відновлення деполаризатора. Це катодне обмеження або *катодний контроль* корозії. Зі збільшенням поляризації катодної реакції швидкість корозії зменшується

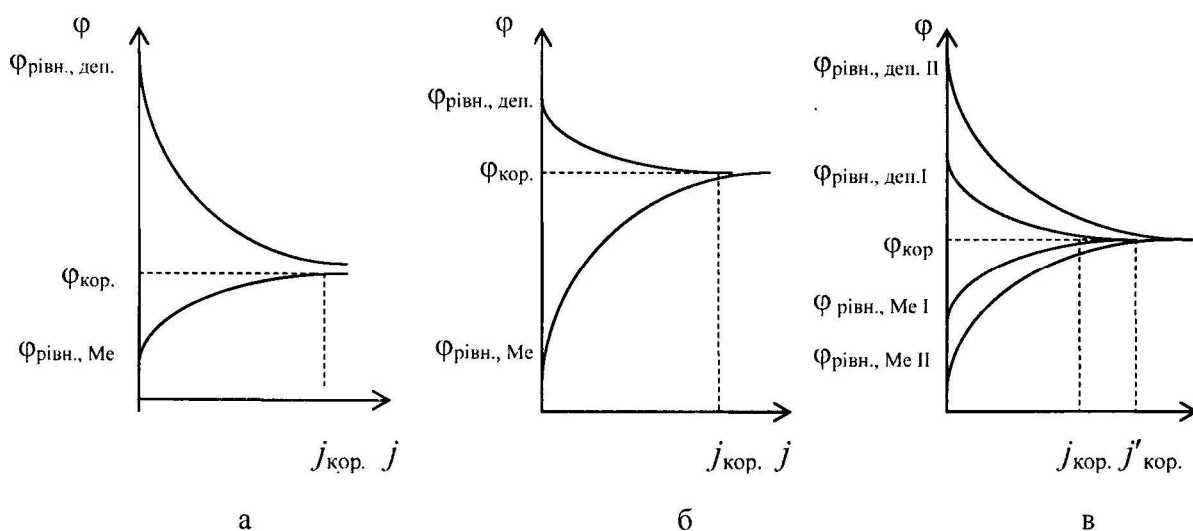


Рис. 4.8 – Корозійні діаграми, які ілюструють вплив різних факторів на швидкість корозії

На (рис. 4.8 б) наведена діаграма окиснення металу, що перебігає з великою поляризацією анодної реакції, в той час як відновлення деполаризатора перебігає з малою поляризацією. У цьому випадку величина корозійного потенціалу близька до рівноважного потенціалу деполаризатора $\varphi_{деп.рівн.,}$, а швидкість корозії обмежується швидкістю окиснення металу (анодне обмеження або *анодний контроль*). Чим більша поляризація анодної реакції, тим менша швидкість корозії.

Можливий також змішаний контроль корозії – при приблизно однаковій поляризації анодної й катодної реакцій (рис. 4.8 в). Крім того, швидкість корозії залежить від різниці рівноважних потенціалів металу і деполаризатора. З рисунку 4.8 в видно, що чим більша ця різниця (деполаризатор II і метал II), тим більша швидкість корозії при даному нахилі поляризаційних кривих.

Приклад. Підтвердити розрахунком неможливість корозії золота з кисневою деполяризацією в аерованому розчині NaCl, рН якого дорівнює 7, а концентрації Cl^- і $[\text{AuCl}_4]^-$ дорівнюють 0,2 і $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л відповідно. Стандартний ОВ-потенціал для електродного процесу $[\text{AuCl}_4]^- + 3\bar{e} \rightleftharpoons \text{Au} + 4\text{Cl}^-$ дорівнює +1В.

Розв'язання. Корозія буде відбуватися, якщо в корозійному елементі ОВ-потенціал реакції окиснення металу менший за потенціал реакції відновлення кисню. Розрахуємо їх. Окиснення: $\text{Au} - 3\bar{e} + 4\text{Cl}^- \rightarrow [\text{AuCl}_4]^-$

$$\varphi_{[\text{AuCl}_4]^- / \text{Au}} = \varphi_{[\text{AuCl}_4]^- / \text{Au}}^0 + \frac{[\text{AuCl}_4]^-}{[\text{Cl}^-]^4} = 1 + \frac{0,059}{3} \lg \frac{1 \cdot 10^{-4}}{0,2^4} = +0,976 \text{В}$$

Відновлення: $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightarrow 4\text{OH}^-$

$$\varphi_{\text{O}_2 / \text{OH}^-} = 1,228 - 0,059 \text{pH} = 1,28 - 0,059 \text{pH} = 1,228 - 0,059 \cdot 7 = 1,228 - 0,413 = +0,815 \text{В}$$

Із порівняння ОВ-потенціалів випливає, що золото не кородує.

4.3.2. Корозійні діаграми окремих випадків корозії

За допомогою корозійних діаграм можна визначити корозійний потенціал для більш складних випадків корозії ніж той, коли один метал окиснюється одним деполяризатором. Нижче приводяться корозійні діаграми для тих випадків корозії, коли: 1) метал перебуває в контакті з двома деполяризаторами; 2) два метали знаходяться в контакті між собою і з деполяризатором.

Розглянемо корозію металу в присутності двох деполяризаторів, які значно відрізняються окисною активністю (досить велика різниця між $\varphi_{\text{рівн., деп. I}}$ і $\varphi_{\text{рівн., деп. II}}$). Корозійна діаграма для цього випадку представлена на рис. 4.9, на якому $\varphi_{\text{рівн., Me}}$, $\varphi_{\text{рівн., деп. I}}$, $\varphi_{\text{рівн., деп. II}}$ – рівноважні потенціали металу і двох деполяризаторів. Катодні криві відновлення цих деполяризаторів позначені К I і К II. Якби в розчині був присутній тільки деполяризатор I, то на металі встановився б корозійний потенціал $\varphi'_{\text{кор.}}$, при якому він кородував би зі швидкістю j'_A . Якби був присутній тільки деполяризатор II, то корозійному потенціалу $\varphi_{\text{кор.}}$ на металі відповідала б швидкість його корозії j_A . У випадку присутності двох

деполяризаторів необхідно враховувати, що при потенціалах, менших ніж $\varphi_{\text{рівн., деп. I}}$, можливе відновлення обох їх. Тому їх катодні поляризаційні криві потрібно підсумувати (крива ΣK). Підсумовування виконується алгебраїчним

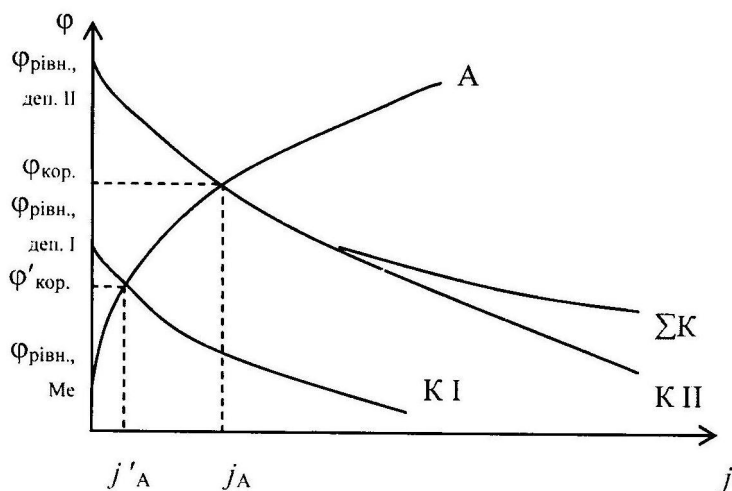


Рис. 4.9 – Корозійна діаграми окиснення металу в присутності двох деполяризаторів, різниця між рівноважними потенціалами яких досить велика

додаванням за струмом поляризаційних кривих обох деполяризаторів. Для анодної поляризаційної кривої A і сумарної катодної кривої ΣK корозійним потенціалом буде $\varphi_{\text{кор.}}$. Це означає, що метал буде окиснюватися

тільки деполяризатором II.

Приклад 1. Яким деполяризатором – H^+ чи NO_3^- – буде окислюватися цинк у розчині концентрованої азотної кислоти?

Розв'язання. При значному розходженні рівноважних потенціалів обох деполяризаторів $\varphi_{H^+/H_2}^0 = 0B$ і $\varphi_{NO_3^-/NO_2}^0 = +0,775B$ корозія цинку відбувається тільки за рахунок деполяризатора NO_3^- (більш сильного окисника).

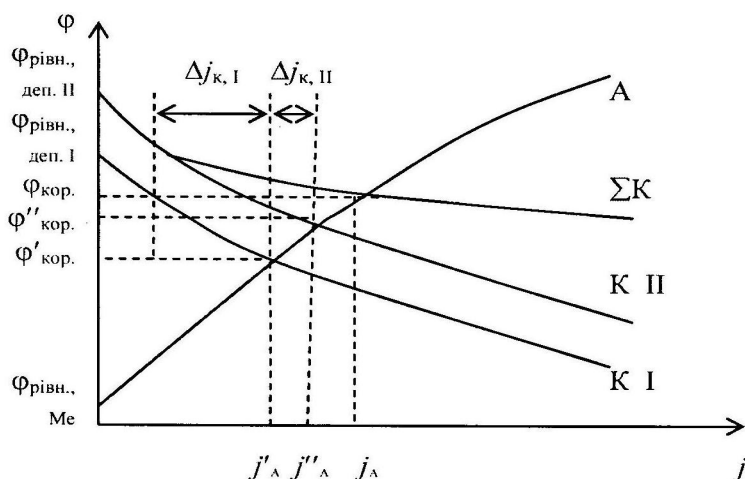


Рис. 4.10 – Корозійна діаграма окиснення металу двома деполяризаторами, розходження між рівноважними потенціалами яких досить невелике

На рис. 4.10 зображена корозійна діаграма металу при спільній дії на нього двох деполяризаторів, рівноважні потенціали яких мають менші розходження, ніж у випадку, розглянутому вище.

При даному нахилі анодної кривої А і катодних кривих К I і К II кожний з деполаризаторів поодиноці окиснював би метал з різною швидкістю: деполаризатор I – зі швидкістю j'_A при потенціалі $\varphi'_{кор.}$, деполаризатор II – зі швидкістю j''_A при потенціалі $\varphi''_{кор.}$. Зазначимо, що $j'_A = j'_K$, де j'_K – швидкість відновлення першого деполаризатора на металі, а $j''_A = j''_K$, де j''_K – швидкість відновлення другого деполаризатора на тому ж металі. При спільній дії обох деполаризаторів (сумарна катодна крива ΣK) на поверхні металу встановлюється корозійний потенціал $\varphi_{кор.}$. Цьому потенціалу відповідає швидкість корозії металу j_A , яка дорівнює сумарній швидкості відновлення деполаризаторів.

З (рис. 4.10) видно, що швидкості відновлення деполаризаторів зменшуються через присутність другого деполаризатора на величини $\Delta j_{K,I}$ і $\Delta j_{K,II}$. Але сумарна швидкість відновлення зростає. Тому й швидкість корозії металу j_A більша, ніж j'_A і j''_A .

Отже, швидкість корозії металу при спільній дії двох деполаризаторів зростає в порівнянні зі швидкістю корозії більш сильним деполаризатором, якщо рівноважні потенціали металу й обох деполаризаторів, а також нахили поляризаційних кривих такі, що обидва деполаризатори можуть окиснювати метал.

Великий практичний інтерес представляє корозія двох різних металів, що перебувають у контакті один з одним, тому що металеві конструкції, побудовані з різних металів, часто піддаються дії деполаризатора, наприклад, кислоти або іншого електроліту, що містять розчинений кисень.

На (рис. 4.11) наведена діаграма корозії двох металів Me I і Me II, що знаходяться в контакті, в присутності одного деполаризатора. Припустимо, що поляризація реакції відновлення деполаризатора на металі II більша, ніж на металі I (нахил катодної кривої К II більший ніж К I).

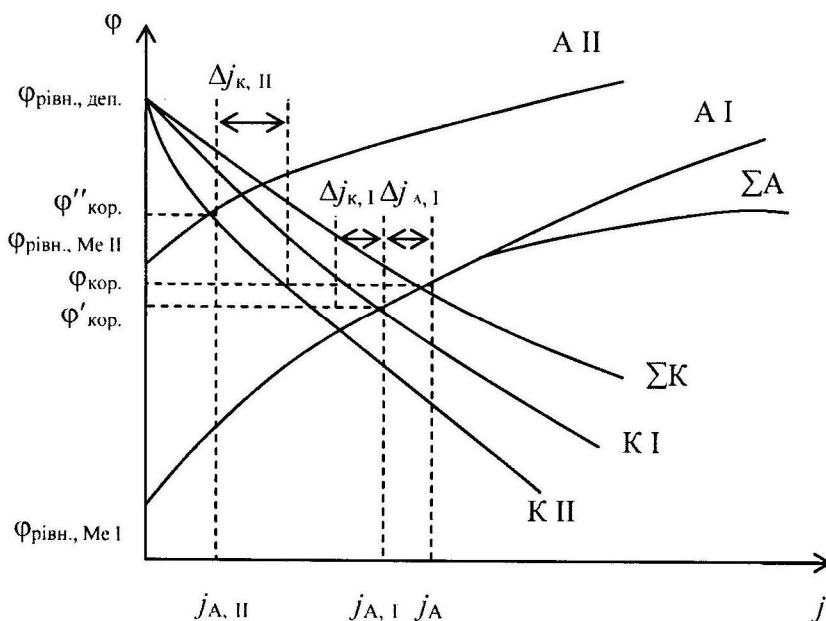


Рис. 4.11 – Корозійна діаграма окиснення двох металів, що знаходяться у контакті, одним деполяризатором. Різниця між рівноважними потенціалами металів досить велика.

Кожний з металів кородував би зі швидкістю, обумовлений відповідними анодними кривими А І і А ІІ, якби метали не стикалися б. Метал І після встановлення корозійного потенціалу $\varphi'_{кор.}$ кородував би зі швидкістю $j_{A,I}$, метал ІІ при корозійному потенціалі $\varphi''_{кор.}$ кородував би зі швидкістю $j_{A,II}$.

При потенціалах, більших ніж $\varphi_{ривн., Me II}$, можлива корозія обох металів, що зображено сумарною анодною кривою ΣA .

Якщо метали перебувають у контакті, то відновлення деполяризатора можливе на кожному з них (сумарна катодна крива ΣK), а корозія зі швидкістю j_A можлива тільки для металу І при $\varphi'_{кор.}$ (значення якого менше, ніж $\varphi''_{кор.}$, що й перешкоджає корозії металу ІІ). Але при цьому зростає швидкість корозії металу І на величину $\Delta j_{A,I}$. При контакті двох металів змінюється і швидкість відновлення деполяризатора на кожному з них. На поверхні металу І швидкість відновлення зменшується на величину $\Delta j_{к, I}$, а на поверхні металу ІІ збільшується на величину $\Delta j_{к, II}$.

Нерівність швидкостей корозії металів і відновлення деполяризатора на їх поверхнях означає, що для підтримки стаціонарного стану, якому відповідає потенціал $\varphi_{кор.}$, необхідний перехід електронів від Ме І до Ме ІІ. Дійсно, швидкість корозії металу І перевершує швидкість відновлення деполяризатора на його поверхні. Надлишкові електрони, що звільняються внаслідок корозії

металу I, тільки частково витрачаються на відновлення деполяризатора на поверхні цього металу. Частково ж вони повинні переходити до металу II, де витрачалися б на відновлення деполяризатора, яке відбувається на його поверхні.

При такому розподілі швидкостей корозії й відновлення деполяризатора на поверхнях металів повинні відбутися зміни концентрації розчинів. Шар, що прилягає до поверхні металу I, повинен збагачуватися його катіонами. Наслідком цього буде дифузія останніх углиб розчину й електричний перенос їх від поверхні металу I, а також перенос аніонів із глибини розчину до поверхні металу I.

У поверхні металу II відбувається збіднення розчину деполяризатором, що повинно викликати перенос його з глибини розчину до поверхні металу II за рахунок дифузії й електричного переносу (якщо деполяризатором є іони). Наприклад, у випадку водневої деполяризації на поверхні металу II буде відбуватися процес відновлення катіонів Гідрогену, причому електрони, потрібні для цього, переміщуються від металу I. Розряд катіонів Гідрогену викличе появу надлишкового негативного заряду в розчині в поверхні металу II (за рахунок аніонів, що залишилися не скомпенсованими), що й обумовить електричний перенос катіонів до металу II і аніонів від нього вглиб розчину.

Таким чином, при корозії металів, що знаходяться в контакті, для підтримки корозійного потенціалу $\varphi_{кор.}$ необхідний рух електронів від металу I до металу II і рух іонів у розчині: катіонів від металу I до металу II і аніонів у протилежному напрямку. Це означає, що така система уявляє собою корозійний елемент.

Приклади корозії технічних металів. Поверхня технічного металу неоднорідна через наявність домішок інших металів і неметалічних речовин. Природно, що неоднорідність поверхні й, насамперед, присутність на ній сторонніх металів повинні впливати на швидкість і механізм корозії. У технічному цинку, наприклад, як домішки присутні звичайно, включення заліза, свинцю і срібла. Дослід показує, що корозії піддається тільки цинк, а метали-домішки залишаються в незмінному виді.

На відміну від ідеально чистого цинку водень (у випадку водневої деполаризації) може виділятися не тільки на цинку, але й на металі-домішці (див. рис. 4.11 і 4.12). Сумарна швидкість виділення водню (на цинку і на включеннях стороннього металу) дорівнює швидкості корозії цинку.

Використовуючи дані табл. 4.1 і підставляючи їх у формулу Тафеля можна написати рівняння для поляризації реакції відновлення іонів Гідрогену на основному металі і на металах-домішках (4.3 – 4.6)

$$\Delta\phi_K(\text{Zn}) = -1,24 - 0,12 \lg j_K(\text{Zn}) \quad (4.3)$$

$$\Delta\phi_K(\text{Pb}) = -1,56 - 0,12 \lg j_K(\text{Pb}) \quad (4.4)$$

$$\Delta\phi_K(\text{Ag}) = -0,95 - 0,12 \lg j_K(\text{Ag}) \quad (4.5)$$

$$\Delta\phi_K(\text{Fe}) = -0,70 - 0,12 \lg j_K(\text{Fe}), \quad (4.6)$$

де $j_K(\text{Me})$ – швидкість виділення водню на металі-домішці при поляризації цієї реакції на ньому $\Delta\phi_K(\text{Me})$, $j_K(\text{Zn})$ – швидкість виділення водню на ідеально чистому цинку.

Нехай метал-домішка присутній у такій кількості, що на його частку припадає 1% від загальної поверхні зразка. Зі швидкістю $j_K(\text{Zn})$ водень буде виділятися на 99% поверхні технічного металу, що доводиться на частку цинку. На 1% поверхні, зайнятій сторонніми включеннями, виділення водню буде відбуватися зі швидкістю $j_K(\text{Me})$. Отже, сумарна швидкість виділення водню на всій поверхні технічного металу може бути записана як:

$$j_{\text{кор.}} = j_K = 0,99j_K(\text{Zn}) + 0,01j_K(\text{Me}) \quad (4.7)$$

Нехай поверхня технічного металу в умовах корозії екіпотенціальна (через устанавлення корозійного потенціалу), тоді у випадку включень свинцю

$$\Delta\phi_K(\text{Zn}) = \Delta\phi_K(\text{Pb}) = \phi_{\text{кор.}} - \phi_{\text{рівн.}}, \text{ К}$$

або з урахуванням рівнянь (4.3) і (4.4)

$$-1,24 - 0,12 \lg j_K(\text{Zn}) = -1,56 - 0,12 \lg j_K(\text{Pb})$$

Звідки:

$$\frac{j_K(\text{Pb})}{j_K(\text{Zn})} = 10^{\frac{(1,56-1,24)}{0,12}} = 10^{-2,7}$$

$$j_K(\text{Pb}) = 10^{-2,7} \cdot j_K(\text{Zn})$$

Підстановка цього значення $j_k(\text{Pb})$ у рівняння (4.3) замість $j_k(\text{Me})$ дає:

$$\begin{aligned} j_{\text{кор.}} = j_k &= 0,99 j_k(\text{Zn}) + 0,01 \cdot 10^{-2,7} j_k(\text{Zn}) = \\ &= (0,99 + 0,00002) j_k(\text{Zn}) \cong 0,99 j_k(\text{Zn}) \end{aligned}$$

Таким чином, присутність у цинку домішок свинцю (металу з більшою величиною поляризації відновлення іонів Гідрогену) не збільшує, а трохи знижує швидкість корозії. Інші співвідношення виходять, якщо в якості домішки присутні срібло або залізо. Ураховуючи, що $j_k(\text{Ag}) / j_k(\text{Zn}) = 10^{2,4}$ [з рівнянь (4.5) і (4.3)], зміна швидкості корозії при переході від ідеально чистого цинку до технічного, який містить 1% срібла, становить:

$$j_{\text{кор.}} = j_k = 0,99 j_k(\text{Zn}) + 0,01 \cdot 10^{2,4} j_k(\text{Zn}) = 3,5 j_k(\text{Zn}) \quad (4.8)$$

Отже, присутність включень срібла в цинку повинна збільшити швидкість його корозії (в обраних умовах в 3,5 рази). Крім цього, міняється і самий характер корозії. Якщо раніше весь водень виділявся на поверхні цинку, тобто на тій же самій поверхні, де відбувалося розчинення цинку (анодний процес), то тепер, як це впливає з рівняння (4.8), тільки 28% водню виділяється на цинку, а інші 72% – на сріблі. Срібло, маючи більший потенціал, не буде розчинятися, на ньому можливий лише катодний процес – виділення водню. Цинк у присутності включень срібла відіграє роль анода, і на ньому зосереджений весь процес розчинення – корозії цинку. Крім того, цинк виступає і в ролі катода, забезпечуючи виділення приблизно однієї четвертої частини від загальної кількості водню.

Ще більшого збільшення швидкості корозії й ще більш повного поділу поверхні металу на анодні й катодні ділянки слід очікувати, коли цинк забруднений залізом. У цьому випадку:

$$j_{\text{кор.}} = j_k = 0,99 j_k(\text{Zn}) + 0,01 \cdot 10^{4,5} j_k(\text{Zn}) = 317 j_k(\text{Zn}) \quad (4.9)$$

Швидкість корозії повинна збільшитися в 317 разів. На поверхні заліза виділяється 99,7 % водню й лише 0,3% – на цинку.

У випадку технічного цинку з домішками заліза анодні й катодні реакції виявляються просторово розділеними. Анодна реакція цілком зосереджена на

поверхні цинку, а катодна – на поверхні включень заліза. Останній випадок корозії технічного цинку можна розглядати як результат дії корозійних елементів (теорія локальних елементів).

4.4. Діаграма Пурбе для системи «метал – корозійне середовище»

Області існування тих або інших стійких продуктів корозії металів можна виявити з діаграм Пурбе. Для визначення складу продуктів корозії металу досить знати значення ОВ-потенціалу металу й рН корозійного середовища, за яких відбувався корозійний процес.

Спрощена діаграма Пурбе для системи «Fe – корозійне середовище» наведена на (рис. 4.13).

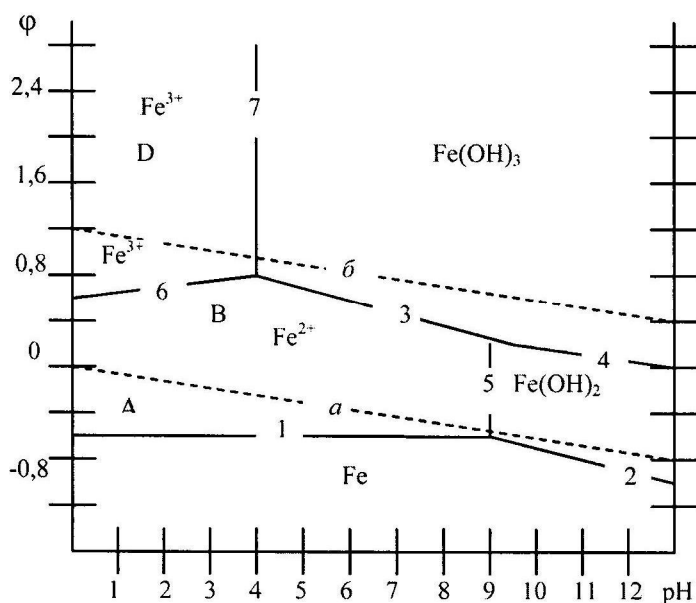


Рис. 4.13 – Спрощена діаграма Пурбе для системи Fe – корозійне середовище

Сітка ліній поділяє діаграму на зони переваги тих або інших продуктів корозії. Так, лінія (1) розділяє зони переваги металевого заліза (нижче лінії 1) і його гідратованих іонів Fe^{2+} (вище лінії 1), лінія 2 – зони переваги Fe і $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Нижче ламаної лінії 1 – 2 розташовується область, що охоплює ті значення φ і рН, при яких

залізо існує в металевому стані, тобто є термодинамічно стійким. Вище ламаної лінії 7 – 3 – 5 – 2 розташовується область переваги твердих сполук заліза, які можуть захищати його від подальшого руйнування. На діаграмі можна виділити область φ і рН, у середині якої залізо може кородувати. Вона знаходиться між лівою віссю ординат і ламаною лінією 1 – 5 – 3 – 7. У цій області переважають

гідратовані іони Fe^{2+} або Fe^{3+} . Метал у цих умовах термодинамічно нестійкий: розчиняється у водних розчинах з утворенням іонів Fe^{2+} або Fe^{3+} .

З діаграми Пурбе можна також установити, з якою деполяризацією перебігає корозія металу. Залежність рівноважних потенціалів водневого і кисневого електродів від рН на діаграмі відбита штриховими лініями *a* і *б*.

Корозія металу з утворенням іонів Fe^{2+} може перебігати як з водневою, так і з кисневою деполяризацією, якщо обрана точка А перебуває між лініями 1 і *a*

Корозія можлива лише з кисневою деполяризацією, якщо умови в системі відповідають точці В, розташованій над лінією 1 і лінією *a*, але нижче лінії *б*.

У точках, розташованих між лініями *б* і *б*, процес корозії буде також відбуватися за рахунок відновлення кисню, але продуктом його будуть іони Fe^{3+} , а не Fe^{2+} . Вище лінії *б*, наприклад, у точці Д утворення іонів Fe^{3+} можливе лише за рахунок більш сильного окисника, ніж кисень, тобто процес відновлення кисню тут виключений. Таким чином, найбільш імовірними продуктами корозії сталі з водневою деполяризацією є Fe^{2+} і $\text{Fe}(\text{OH})_2$. При кисневій деполяризації продуктами корозії є Fe^{2+} , Fe^{3+} , $\text{Fe}(\text{OH})_2$ і $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

4.5. Термодинамічна й електрохімічна умови перебігу електрохімічної корозії

Фізико-хімічні процеси, що перебігають самочинно в ізобарно-ізотермічних умовах, супроводжуються зменшенням енергії Гіббса. Отже, термодинамічною умовою перебігу електрохімічної корозії є виконання співвідношення $\Delta G_{\text{кор}} < 0$.

Електрохімічна умова для перебігу електрохімічної корозії наступна:

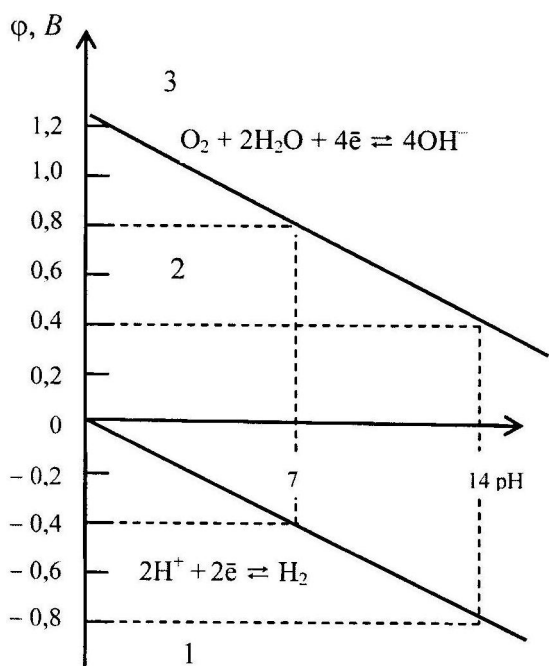


Рис. 4.14 – Діаграма, що визначає області корозії металів з водневою і кисневою деполяризацією в залежності від їх ОВ – потенціалів і рН корозійного середовища

$$\varphi_{\text{ден.}} > \varphi_{\text{Me}^{Z+}/\text{Me.}}$$

Це співвідношення впливає з умови для самочинного перебігу ОВР $\varphi_{\text{Ох}} > \varphi_{\text{Red}}$ з урахуванням того, що корозія — це ОВР, у якій окисник називається деполяризатором, а відновником є метал.

Користуючись діаграмою, що представлена на (рис. 4.14), можна визначити можливість перебігу електрохімічної корозії металів з водневою або кисневою деполяризацією.

Корудувати з водневою деполяризацією можуть метали, ОВ-потенціали яких у всьому діапазоні рН менші за ОВ-потенціал водневого електрода (область 1). До таких металів відносяться, наприклад, лужні, лужноземельні метали, цинк, алюміній.

Корозія з кисневою деполяризацією можлива для металів, ОВ-потенціали яких у всьому діапазоні рН менші за ОВ-потенціал кисневого електрода (області 1 і 2). Це всі метали електрохімічного ряду напруг металів, крім золота, платини і платинових металів. Корозія неможлива з водневою й можлива з кисневою деполяризацією, якщо ОВ-потенціал металу більший за ОВ-потенціал водневого електрода й менший за ОВ-потенціал кисневого електрода (область 2, до неї належать метали середньої частини електрохімічного ряду напруг).

Корозія металу під дією розглянутих деполяризаторів неможлива, якщо ОВ-потенціал металу більший за ОВ-потенціали водневого й кисневого електродів (область 3). Наприклад, ОВ-потенціал золота більший за ОВ-потенціал

водневого й кисневого електродів у всій області рН, тому золото не кородує з водневою й кисневою деполяризацією.

РОЗДІЛ 5. ХІМІЧНА КОРОЗІЯ

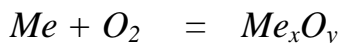
Хімічна корозія – це корозія, що не супроводжується виникненням електричного струму. Окислювально-відновний процес протікає в одному акті. Типовий приклад – корозія в газовому середовищі при високій температурі або в середовищі неелектролітів.

5.1. Жароміцність і жаростійкість

Жароміцність і жаростійкість – різні характеристики металевих матеріалів. Під жароміцністю розуміють здатність матеріалів зберігати високі міцнісні характеристики в умовах високих температур. Жаростійкістю називається здатність матеріалу пручатися корозійному руйнуванню при високих температурах. Ці дві якості не завжди сполучаються: алюмінієві сплави жаростійкі, але не жароміцні при 400 – 450°C, а швидкорізальна вольфрамова сталь при 600 – 700°C жароміцна, але не жаростійка. Система Ni – Cr і жаростійка й жароміцна.

5.2 Термодинаміка газової корозії

Причина корозії – термодинамічна нестійкість металів, тобто для реакції окислювання металів киснем повітря



енергія Гіббса $\Delta G < 0$, тобто така реакція для більшості металів прагне проходити самодовільно. Константа рівноваги для гетерогенного процесу окислювання металу киснем повітря може бути виражена як

$$K_p = \frac{1}{P_{O_2}} \quad (5.1)$$

З термодинаміки випливає:

$$\Delta G = RT \ln \frac{P_{O_2}}{P'_{O_2}} \quad (5.2.)$$

де

P_2 – парціальний тиск кисню в умовах експлуатації виробу;

P_{O_2} – пружність дисоціації оксиду (рівноважний тиск кисню над оксидом в умовах експлуатації).

При $P_{O_2} < P_{O_2}$: $\Delta G < 0$ і процес корозії термодинамічне можливий;

приклад – залізо, цинк.

При $P_{O_2} > P_{O_2}$: $\Delta G > 0$ і процес корозії термодинамічне неможливий; приклад – срібло при температурі більше 400°C, мідь при температурі більше 2000°C.

Пружність дисоціації оксиду P_{O_2} збільшується з ростом температури, тому температура хоча й прискорює корозію, але знижує її термодинамічну ймовірність.

5.3 Кінетика газової корозії

Гетерогенний процес газової корозії складається з трьох послідовних стадій. Розглянемо цей процес на прикладі найбільше розповсюдженого випадку газової корозії – взаємодії металу з киснем повітря. Найбільш повільна (лімітуюча) стадія – найчастіше третя (дифузій-ний контроль процесу). Утворюється оксидна плівка, що сильно впливає на швидкість корозії. Така плівка може бути істотною перешкодою для протікання першої стадії, і, отже, для всього процесу в цілому. Корозійні плівки на металах (найчастіше оксидні) сильно знижують активність металів.

- тонкі (невидимі) товщиною $\delta < 40$ нм;
- середні (дають кольору мінливості) – $40 < \delta < 500$ нм;
- товсті $\delta > 500$ нм (видимі).

Товщина плівки залежить і від природи металу, і від часу, і від умов корозії. Є багато способів виміру їхньої товщини.

Вимірюючи товщину плівки δ із часом вивчають кінетику процесу газової корозії. Захисні властивості плівки продуктів корозії визначаються її механічною міцністю, газонепроникністю, міцністю втримання на поверхні металу, еластичністю. Найважливішою характеристикою такої плівки є її суцільність. Плівки можуть бути суцільними або не суцільними й цим визначається їхня ефективність у зниженні швидкості корозії.

5.4. Умова суцільності плівки, критерій Бедфордта

Щоб плівка була суцільною, потрібно, щоб її об'єм перевищував об'єм металу, що окислився, $V_{\text{окс}} > V_{\text{мет}}$, але якщо обсяг плівки занадто великий, вона спучується й погано захищає метал. У реальних умовах можна користуватися емпіричним критерієм Бедфордта: ефективність захисної дії плівки висока, якщо

$$1 \leq \frac{V_{\text{окс}}}{V_{\text{мет}}} \geq 2,5$$

Це співвідношення не залежить від кількості прокородуваного металу, залежить лише від природи металу і природи оксиду й легко може бути обчислено. Якщо взяти 1 моль металу, то

$$V_{\text{окс}} = \frac{M_{\text{окс}}}{n\rho_{\text{окс}}}; \quad V_{\text{мет}} = \frac{A_{\text{мет}}}{\rho_{\text{мет}}}$$

$$\frac{V_{\text{окс}}}{V_{\text{мет}}} = \frac{M_{\text{окс}} \rho_{\text{мет}}}{n\rho_{\text{окс}} A_{\text{мет}}};$$

де

n – число атомів металу в молекулі оксиду; $M_{\text{окс}}$ – мольна маса оксиду; A – атомна маса металу; $\rho_{\text{мет}}$ й $\rho_{\text{окс}}$ – щільності металу й оксиду відповідно.

Користуючись критерієм, можна легко визначити захисну ефективність оксидної плівки металу:

– якщо $\frac{V_{\text{окс}}}{V_{\text{мет}}} < 1$ – плівка не суцільна й погано захищає від газової корозії

(Na, K, Ca);

– якщо $2,5 < \frac{V_{OKC}}{V_{MET}} < 1$ – суцільна плівка, добре захищає від газової корозії

(Al_2O_3 , Cr_2O_3 , FeO , Fe_2O_3 й ін.);

– якщо $\frac{V_{OKC}}{V_{MET}} > 2,5$ – спучена плівка, газопроникна, погано захищає від

газової корозії (WO_3 , MoO_3).

У цьому випадку внутрішні напруження в плівці настільки великі, що плівка спучується й відшаровується.

5.5. Кінетичні рівняння швидкості газової корозії

Зручно швидкість газової корозії виражати через швидкість росту оксидної плівки. Якщо на поверхні металу за час $d\tau$ утворилася плівка продуктів корозії товщиною dx , то швидкість росту плівки (а, отже, і швидкість корозії) можна представити як

$$v = \frac{dx}{d\tau}$$

Можливі наступні випадки:

а) кінетичний контроль – при відсутності плівки або при її високій газопроникності (пориста, несучільна плівка). Тоді дифузія кисню через плівку значно вище швидкості взаємодії металу з киснем, тобто концентрація кисню на поверхні металу C_x і на поверхні плівки C_0 практично однакові. Відповідно до закону дії мас швидкість такого процесу пропорційна концентрації кисню:

$$\frac{dx}{d\tau} = kC_0,$$

де k – константа швидкості реакції; $C_0 = C_x$ – концентрація кислороду біля поверхні металу.

Розділивши змінні й проінтегрував, одержимо:

$$x = kC_0\tau + A = k'\tau + A \quad (5.3.)$$

де $k' = kC_0$, A – константа інтегрування. Знайдемо величину A :

при $\tau = 0$: $x = A$, тобто фізичний зміст величини A – початкова товщина плівки.

Вважаючи, що $A = 0$, одержимо:

$$x = k' \tau . \quad (5.4.)$$

Швидкість росту плівки – лінійна, тобто товщина плівки пропорційна часу. Лінійний ріст плівки характерний для дуже тонких або газопроникних плівок.

б) дифузійний контроль – якщо плівка суцільна й сильно гальмує корозію (дифузія кисню через плівку значно повільніше, ніж хімічна взаємодія металу з киснем). Тоді швидкість корозії обмежується (і описується) швидкістю дифузії кисню через плівку продуктів корозії. Швидкість дифузії, як відомо, відображається рівнянням Фіка

$$\frac{dx}{d\tau} = K_d S \frac{dC}{dx},$$

де K_d - коефіцієнт дифузії; S - перетин дифузії; $\frac{dC}{dx}$ - градієнт концентрації (зміна концентрації кисню по товщині плівки).

Виразимо градієнт концентрації як $\frac{C_0 C_x}{x}$, а $K_d S$ як k_d (візьмемо до уваги, що для даних незмінних умов добуток $K_d S$ є величина постійна й що якщо дифузія – фактор, що лімітує, то $C_x = 0$), розділимо змінні й після інтегрування одержимо

$$\frac{x^2}{2} K_d C_0 \tau + A_1$$

Позначимо $k_d C_0 = k'_d$ і знайдемо, що $A_1 = 0$ (тому що при $\tau = 0$: $x = 0$),

тоді рівняння має вид

$$x_2 = k'_d \tau ,$$

у підсумку одержуємо параболічний закон росту плівки. У загальному випадку, якщо контроль не є цілком дифузійним або цілком кінетичним (змішаний контроль), $C_x \neq 0$ і $C_x \neq C_0$ (дифузнокінетичний режим), одержимо універсальну формулу

$$\frac{x^2}{k_d} + \frac{2x}{k} = k'' \tau$$

де $k'' = 2C_0$.

При дуже малій товщині плівки ($x \rightarrow 0$) першим доданком можна зневажити $\left(\frac{k_2}{k_D} \ll \frac{2x}{k}\right)$ й формула трансформується в $x = k\tau$ (лінійний закон росту плівки).

При значній товщині плівки можна зневажити другим доданком і тоді формула 5.5 виглядає як $x_2 = k'\tau$ (параболічний закон росту плівки). На практиці часто ріст плівки відбувається повільніше, ніж по параболічному законі (через ущільнення, розшарувань й інших дефектів плівки). Тоді має місце логарифмічний закон росту плівки:

$$x = \ln(k\tau). \quad (5.5)$$

Приклади:

- лінійний закон – газова корозія *Na, Ca, Mg*;
- параболічний – газова корозія *Cu* ($t > 100^\circ$), *Fe, Ni*;
- логарифмічний – газова корозія *Al, Zn, Cr*.

На кінетику росту плівки сильно впливає температура й зовнішні умови, внаслідок чого закон росту плівки може змінюватися.

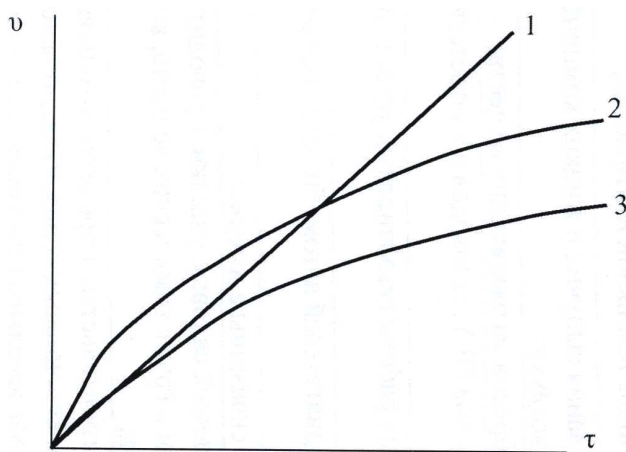


Рис. 5.1 – Кінетика високотемпературної газової корозії при лінійному (1), параболічному (2) і логарифмічному (3) законах росту плівки продуктів корозії

Приклад: для міді при температурі менш 100°C спостерігається логарифмічний закон росту плівки; в інтервалі температур $300\ldots 1000^\circ\text{C}$ –

параболічний. Для заліза при температурах до 400°C має місце логарифмічний закон росту плівки, а в інтервалі температур 500...1100°C – параболічний.

Іноді ріст окисних плівок при дифузійно-кінетичному режимі може бути виражений степінним законом:

$$x^n = k\tau \quad (n > 2). \quad (5.6.)$$

Це спостерігається при частковому руйнуванні захисної окисної плівки.

Приклад – газова корозія кобальту в кисневій атмосфері.

5.6. Внутрішні й зовнішні фактори газової корозії

Різноманітні причини, що впливають на швидкість корозії, прийнято називати факторами корозії. Їх можна розділити на внутрішні (залежні від природи й складу металевих матеріалів) і зовнішні (залежні від умов протікання корозії).

До внутрішніх факторів відносяться:

а) Склад і структура сплаву

Захисні властивості окисної плівки сильно залежать від природи й складу сплаву. Швидкість окислювання сталей при високих температурах з підвищенням змісту вуглецю знижується. Це пов'язане з інтенсифікацією утворення CO (присутність S, P, Mn, Ni – практично не впливає на швидкість газової корозії).

Вплив легуючих елементів на швидкість газової корозії пов'язують з утворенням більш-менш ефективних захисних плівок і з відносною хімічною спорідненістю до кисню легуючих елементів й основи сплаву. Основні теорії жаростійкого легування будуть розглянуті пізніше.

Найбільш ефективними легуючими елементами, що знижують швидкість газової корозії, є кремній, алюміній і хром.

Ti, Cu, Co, Be – сповільнюють швидкість корозії, але незначно, їх застосовувати для жаростійкого легування недоцільно.

V, W, Mo – підсилюють високотемпературну газову корозію – їхні оксиди летучі й відіграють роль каталізаторів високотемпературної газової корозії.

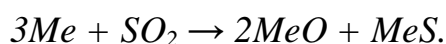
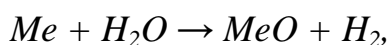
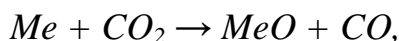
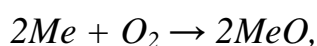
Сплави Ni – Cr (ніхроми) проявляють дуже високу стійкість до високотемпературної газової корозії. Ніхроми мають високу жаростійкість та відносно високий електричний опір і застосовуються для виготовлення тепловіділяючих електричних виробів.

б) Деформація металів в умовах газової корозії порушує суцільність плівок і прискорює корозію. Цим, зокрема, пояснюється високий відсоток втрат металу (вигар) при куванні.

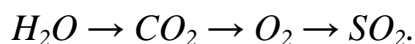
До зовнішніх факторів відносяться:

а) Склад газового середовища.

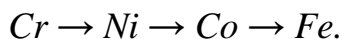
Найважливіші окислювачі металів при високих температурах – CO_2 , H_2O (пара), SO_2 . У загальному виді взаємодія металів із цими корозійними агентами при високих температурах може бути виражена такими схемами:



Константи швидкостей цих реакцій і захисні властивості плівок, що утворюються, різні й це визначає відносні швидкості цих реакцій. Для Fe, Co, Ni при температурі 900°C швидкість окислювання зростає в ряді:



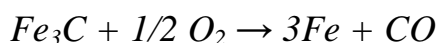
У всіх атмосферах швидкість окислювання зростає в ряді:

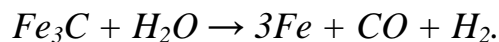
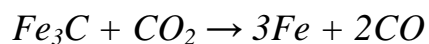


Сильно впливають навіть незначні кількості домішок цих речовин в атмосфері.

Присутність SO_2 у повітрі може викликати міжкристалічну корозію сталі.

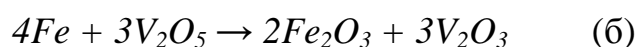
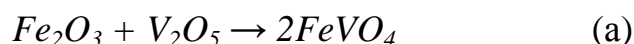
В атмосферах, що містять O_2 , CO_2 і H_2O може відбуватися знеуглецювання (декарбонізація):





Навпаки, при великому вмісті CO або CH₄ поряд зі зниженням швидкості газової корозії може відбуватися науглецювання.

Дуже небезпечна присутність у газах (продуктах згоряння мазуту) оксиду ванадію V₂O₅. Зола, що містить V₂O₅, налипає на метал й збільшує швидкість корозії в десятки разів (ванадієва корозія). Причина – V₂O₅ розчиняє оксидні плівки:



Ванадат, що утвориться в реакції (а), розпушує оксидну плівку, що приводить до її відшаровування. Реакції (б) і (в) ілюструють каталітичну дію оксидів ванадію, завдяки чому швидкість високотемпературної газової корозії багаторазово зростає. Такий вплив ванадію враховується при оцінці якості палив, особливо мазуту.

б) Температура.

Для всіх металів підвищення температури зміщує величину енергії Гіббса ΔG_p у позитивну сторону, тим самим зменшує термодинамічну ймовірність корозії. Але з іншого боку, температура збільшує швидкість (константу швидкості) реакції й прискорює дифузійні процеси в плівках.

Таким чином, у тім температурному інтервалі, де зберігається негативне значення енергії Гіббса реакції, температура збільшує швидкість корозії.

Залежність швидкості газової корозії від температури близька до експонентної. Температурна залежність константи швидкості корозії виражається рівнянням Арреніуса

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}},$$

або в логарифмічній формі

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT},$$

де k – константа швидкості корозії; E_a – енергія активації процесу корозії;
 R – універсальна газова стала; T – абсолютна температура; A – предекспонентний співмножник.

Варто пам'ятати, що температура впливає на склад і закон швидкості росту плівок.

в) Тиск газу.

При зниженні парціального тиску окислювача швидкість корозії зменшується.

При окислюванні багатьох металів в умовах постійної досить високої температури й підвищенні парціального тиску кисню швидкість окислювання спочатку збільшується, а потім, при досягненні деякого критичного значення парціального тиску кисню – різко зменшується. Явище зменшення швидкості газової корозії при підвищенні парціального тиску кисню називається високотемпературною пасивацією. Пасивний стан металу порозумівається утворенням на його поверхні більше досконалої плівки. Пасивація приводить до різкого падіння швидкості корозії при підвищенні парціального тиску окислювача.

Високотемпературна пасивація характерна для хромистих сталей, міді, титану, цирконію й ряду інших металів і сплавів. Для цілого ряду нержавсталей (наприклад, 08X13, 30X13, 12X17, 08X18H10T) може спостерігатися перепасивація – прискорення корозії при подальшому підвищенні парціального тиску окислювача.

г) Швидкість руху середовища – впливає подібно тиску. Підвищення швидкості руху газового середовища може викликати збільшення швидкості окислювання.

д) Режим нагрівання може істотно вплинути на швидкість високотемпературної газової корозії. Коливання температури при нагріванні в ході термообробки або в умовах експлуатації металу збільшують швидкість корозії, тому що в захисній плівці виникають термічні напруження, що приводить до її розтріскування й відшаровування. Іноді термостійкість плівки можна збільшити легуванням.

е) Деформація металу може трохи підсилити високотемпературну корозію, якщо температура не перевищує температуру рекристалізації. Такий вплив попередньої деформації є істотним лише в початковій стадії корозії обумовлена підвищеною енергією деформованих поверхневих ділянок металу.

ж) Характер обробки поверхні металу. Чим чистіше й ретельніше оброблена металева поверхня, тим швидкість окислювання металу менше. Це пояснюється кращими умовами утворення бездефектної захисної плівки на поверхні металу.

5.7. Захист від газової корозії

Основні методи захисту від газової корозії:

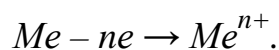
- 1 – жаростійке легування;
- 2 – створення захисних атмосфер;
- 3 – захисні покриття.

Розглянемо ці методи послідовно

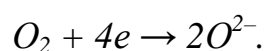
Легування. Сталі для підвищення жаростійкості легують хромом, алюмінієм і кремнієм. Розглянемо механізм дії легуючих добавок.

Теорія жаростійкого легування. Для з'ясування принципу високотемпературного легування розглянемо механізм високотемпературного окислювання металів.

Відповідно до іонно-електронної теорії окислювання в оксидній плівці протікає зустрічна дифузія іонів Me^{n+} й іонів O^{2-} . При цьому поверхня металу є анодом, на ній протікає процес іонізації атомів металу:



Зовнішня поверхня плівки є катодом, на ній кисень приймає електрони:



Іони металу, що утворилися в анодному процесі, й електрони рухаються в плівці роздільно, причому електрони переміщуються швидше. Зустрічний рух іонів металу й кисню може бути описаний як електричний струм й охарактеризований законом Ома.

Швидкості дифузії Me^{n+} трохи більше, ніж O_2^- , тому ріст плівки відбувається внаслідок рекомбінації протиіонів у середині товщини плівки, ближче до поверхні оксиду. Швидкості дифузії іонів в оксидній плівці можуть бути оцінені величиною питомого електричного опору або питомої електропровідності шару оксиду – чим нижче електропровідність, тим повільніше окислювання металевого матеріалу.

Існує кілька теорій жаростійкого легування:

а) теорія Вагнера й Хауффе – теорія дефектів. Відповідно до цієї теорії дифузія іонів металу протікає головним чином у результаті переміщення по дефектах кристалічних ґрат оксиду. Тому зменшення дефектів у плівці оксиду повинне сповільнювати корозію. У залежності від типу провідності оксиду (електронна або дірочна), варто легувати металом або з більшою валентністю, чим основний метал, або з меншою.

б) Теорія Смирнова й Томашова базується на ідеї створення на поверхні оксиду легуючого елемента, здатного охоронити основний метал від корозії. До легуючого елемента пред'являються такі вимоги:

- оксид легуючого елемента повинен утворювати суцільну плівку;
- оксид легуючого елемента повинен мати високий електричний опір;
- радіус атома легуючого елемента повинен бути менше радіусу атома основного металу, щоб він легше дифундував до зовнішньої поверхні металу й утрудняв дифузію атомів основного металу через оксидну плівку;
- теплота утворення оксиду легуючого елемента повинна бути більше, ніж оксиду основного металу;
- оксид легуючого елемента повинен мати високі температури плавлення й сублімації, він не повинен утворювати низькоплавкі евтектики в суміші з оксидами основного металу;
- легуючий елемент повинен при даному вмісті в сплаві утворювати з основним металом твердий розчин, щоб рівномірно розподілятися в

сплавів й утворювати захисну плівку на всій поверхні металевого виробу.

в) теорія Архарова В.І. – підвищення жаростійкості досягається, якщо легуючий елемент утворить із основним металом подвійні (змішані) оксиди типу шпінелі: $Me'O \cdot Me''_2O_3$ ($Me'Me''_2O_4$).

Такі оксиди мають більше високі захисні характеристики, чим оксиди кожного металу окремо. По цій теорії легуючі елементи повинні запобігати утворенню на поверхні заліза вуглекислоти, що найбільш проникний для дифузії іонів заліза. Високими захисними властивостями володіють:

$FeCr_2O_4$; $NiFe_2O_4$; $NiCr_2O_4$ – їхня проникність для іонів низька, корозія повільна.

Всі вищезгадані теорії не суперечать одна одній, а є вдалим взаємодоповненнями.

Створення захисних атмосфер. В окремих випадках при виготовленні або високотемпературній обробці металів створюють вакуум або штучні захисні атмосфери з інертних газів (азот, аргон й ін.). Прикладом може служити виробництво титану.

Захисні покриття. Як захисні покриття, на практиці знаходять застосування металеві й неметалічні покриття. Металічні покриття досить надійні. Часто використовуються термодифузійні покриття: алюмінієві (термоалітування), хромові (термохромування), кремнієві (термосиліцування).

Термодифузійні покриття дають економію легуючого елемента, відносно легко наносяться і є досить ефективними.

Як неметалічні покриття застосовуються жаростійкі емалі.

РОЗДІЛ 6

ЗАХИСТ МЕТАЛІВ ВІД КОРОЗІЇ

6.1 Класифікація засобів захисту

Більшість металів, що широко застосовують у промисловості й техніці, є нестійкими у навколишньому середовищі і кородують, тому заходи їх протикорозійного захисту планують вже на стадії проектування обладнання, що дозволяє економити мільйони тонн металів і сплавів та скорочувати прямі й непрямі збитки.

Найбільш надійний спосіб боротьби з корозією – це виготовлення апаратів, машин та іншого обладнання з корозійностійких матеріалів. Однак його не завжди можна використати з економічних, технічних, технологічних та інших міркувань, зокрема через низьку пластичність та цінність таких матеріалів. Саме тому більшість виробів виготовляють з дешевих і доступних матеріалів з наступним захистом їх від корозії.

Відомі способи запобігання корозійному руйнуванню металів поділяють на три групи (рис. 6.1):

- ◆ *активні*, що змінюють природу металу та середовища або механізм і кінетику корозійних процесів: спеціальне легування для підвищення корозійної стійкості; усунення причин, що викликають корозію (зниження агресивності середовища, видалення деполяризаторів, введення інгібіторів); використання електрохімічного (анодного та катодного) захисту, який змінює механізм і знижує швидкість корозійних процесів;

- ◆ *пасивні*, які не впливають на природу металу та механізм корозії та здійснюються шляхом ізоляції конструкцій від агресивного середовища;

- ◆ *пасивно-активні*, що не впливають на природу металу, але дещо змінюють механізм корозійних процесів, – ізоляція поверхні металевими та неметалевими неорганічними покриттями.

Існує також інша класифікація способів протикорозійного захисту, що відбиває їх вплив на складові частини системи „метал-середовище" (рис. 6.1).



Рис. 6.1 – Класифікація способів захисту від корозії

До першої групи методів відносять ті, які *впливають на метал*:

- *раціональне конструювання* – видалення вузлів з агресивного середовища, виключення зон локального руйнування (ділянок накопичення вологи, щілин, зазорів, небажаних контактів металів і механічних напруг: при з'єднанні вузлів металоконструкцій слід віддавати перевагу зварним з'єднанням перед клепкою та болтовими);

- *легування* – введення компонентів, що створюють об'ємний або поверхневий екрануючий шар, знижують катодну чи анодну активність сплаву, запобігають структурній корозії;

- *обробка поверхні* – термічна, механічна, хімічне або електрохімічне полірування;

- *нанесення захисних покриттів* постійної, короткочасної, періодичної дії.

До методів *впливу на агресивне середовище та умови експлуатації* відносять:

- *електрохімічний захист* (катодний, протекторний та анодний); *герметизацію* обладнання;

- *осушення повітря* з використанням активованого вуглецю або силікагелю, підігрівом та додаванням нейтралізуючих речовин;

- *створення штучних середовищ з леткими нейтралізуючими компонентами, інгібіторами; деаерація водних розчинів, застосування нейтральних або слаболужних середовищ.*

До методів впливу на механізм і кінетику корозійних процесів належать електрохімічний захист (катодний, протекторний та анодний).

Окрему групу методів складають *комбіновані*, такі як:

■ *комплекс методів впливу на метал (обробка поверхні та нанесення покриттів);*

■ *комплекс методів впливу на середовище (коригування рН розчинів і введення інгібіторів);*

■ *комплекс методів впливу на метал і середовище (нанесення покриттів та змінення рН);*

■ *комплекс методів впливу на метал та механізм корозійного процесу (нанесення покриттів і використання катодного захисту).*

Вибір тих чи інших способів має здійснюватись на підставі системного підходу до протикорозійного захисту, що передбачає:

- *аналіз факторів, які спричиняють руйнування металу, та виявлення найбільш значущих з них, виходячи з умов експлуатації та призначення металоконструкцій;*

- *обґрунтування показників пошкодження (ефектів пошкодження) для оцінки окремих видів корозійного руйнування і визначення їх граничних значень для певного виду техніки;*

- *вибір та розробка комплексу методів захисту металу від руйнування, що забезпечують відповідний термін його експлуатації, в межах якого ефекти пошкоджень не перевищують граничних значень.*

6.2 Раціональне конструювання

Раціональне конструювання – це перший і обов'язковий етап захисту конструкцій та обладнання від корозії. Засобами раціонального конструювання є оптимізація складу матеріалів, конструктивних рішень та форми деталей.

Правильний вибір матеріалу конструкції включає:

- використання металу, стійкого у певному корозійному середовищі;
- насичення або ізоляцію поруватих неметалевих матеріалів (войлок, азбест, деревина та ін.), які здатні вбирати вологу і створювати умови для перебігу електрохімічної корозії;
- виключення полімерних матеріалів, які при старінні виділяють корозійно-активні елементи;
- врахування сумісності різних металів в одному вузлі, щоб запобігти виникненню контактної корозії (див. додатки).

При конструюванні намагаються *усунути або мінімізувати кількість щілин, пазів, канавок, отворів*, які спричиняють небезпеку виникнення щілинної корозії. Тому вважають, що замість кутових профілей або швелерів доцільно використовувати балки Т-подібного перерізу з меншою площею поверхні, які не мають недоступних щілин та зазорів.

Злитність перерізу (відношення периметра перерізу до його площі) характеризує поверхню, що контактує з корозійним середовищем, тому оптимальними вважають перерізи з мінімальною злитністю. Найбільшу стійкість мають суцільні перерізи з формою круга або прямокутника, трубчасті круглі або прямокутні з внутрішньою порожниною, що закрита з торців від середовища.

Характер з'єднання елементів металоконструкцій суттєво впливає на корозійну стійкість. У конструкціях з клепанними та болтовими з'єднаннями внаслідок накопичення вологи у щілинах і зазорах розвивається корозійний процес, що може призвести до розпирання з'єднання. З цієї причини рекомендують використовувати зварні з'єднання, кількість щілин і зазорів у яких є меншою. При неможливості зварювання деталей, як, наприклад, для алюмінієвих сплавів, елементи перед клепанням захищають ґрунтовками.

Обтічність елементів металоконструкцій забезпечує випаровування вологи з поверхні, а отже, і тривалість перебігу корозійного процесу, швидкість якого залежить від конструктивної форми перерізу елементів конструкції, як показано на (рис. 6.2.) Щоб уникнути накопичення вологи, бруду та солей в

окремих частинах конструкції (рис. 6.3, а), при випаровуванні яких утворюється досить корозивний концентрований розчин, так розташують деталі, що накопи-

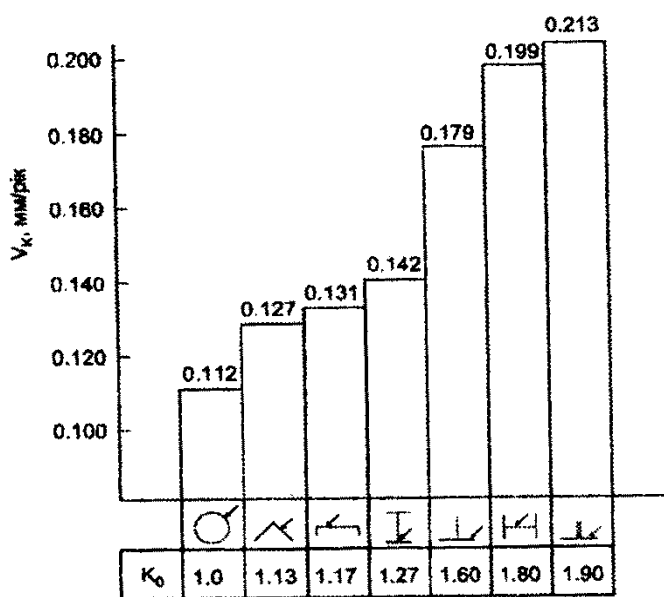


Рис. 6.2 – Вплив форми перерізу поверхні зразків на абсолютну та відносну швидкість атмосферної корозії

чення вологи не відбувається (рис. 6.3,б, в), або вона видаляється через дренажні отвори (рис. 6.3, г). *Конструктивні форми* споруд та обладнання мають забезпечувати можливість нанесення якісних покриттів та їх відновлення в процесі експлуатації, а також під час ремонту виробів. Так, у фарбованих конструкціях слід відмовлятися від використання гострих кутів, на вершинах яких виникають внутрішні напружки, що викликають відшарування покриття.

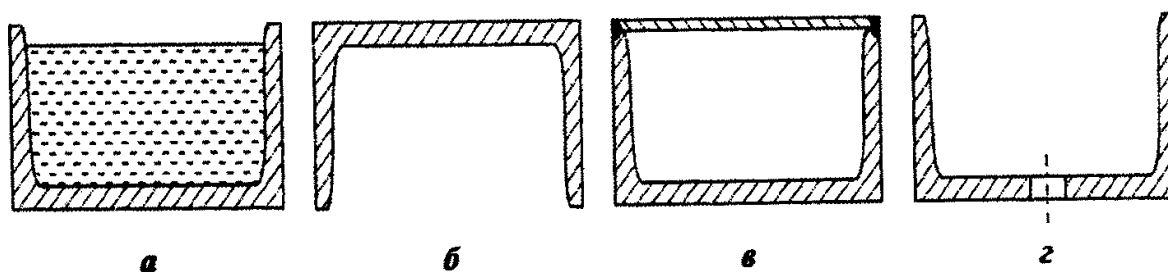


Рис. 6.3 – Накопичення вологи у конструктивних елементах (а) та приклади його усунення за рахунок ефективного розташування (б), ізоляції від середовища (в) та видалення через дренажні отвори (г)

6.3 Легування металів

6.3.1 Загальні принципи легування

Основною метою легування є створення корозійно стійких сплавів, яке досягається різними шляхами:

- підвищенням термодинамічної стабільності за рахунок введення більш електропозитивного компонента (легування міді золотом, нікелю – міддю, хромистих сталей – нікелем);

- гальмуванням катодного процесу або зниженням площі катодних ділянок за рахунок введення елемента з високою перенапругою катодної реакції;
- гальмуванням анодної реакції за рахунок підвищення здатності сплаву до пасивації (введення до заліза, нікелю та їхніх сплавів хрому, а до хромо-нікелевих сталей – титану, танталу, ніобію) або введенням активних катодних домішок.

Підвищення термодинамічної стабільності сплавів за фізичною суттю еквівалентне зближенню рівноважних потенціалів анодної і катодної реакцій. Цей шлях недоцільний у природних умовах (наявність кисню і вологи в атмосфері, ґрунті), а також у численних експлуатаційних середовищах через низьку термодинамічну стійкість більшості конструкційних матеріалів, тому він і не набув широкого використання.

Сфера застосування легування з метою гальмування катодних процесів, наприклад, за рахунок підвищення перенапруги виділення водню, також обмежена і здебільшого поширюється на випадки корозії з водневою деполяризацією (метал знаходиться в активному стані). Так, корозійну стійкість цинку підвищують шляхом його амальгамування (у срібно-цинкових та марганцево-цинкових хімічних джерелах струму).

Найбільш ефективним шляхом створення корозійностійких сплавів є гальмування анодної реакції, тобто легування такими домішками, які істотно полегшують перехід основи сплаву до пасивного стану або підвищують стійкість останнього.

Проаналізуємо за допомогою поляризаційної залежності металу, що схильний до пасивації, основні напрямки підвищення корозійної стійкості за рахунок легування.

1. Підвищення схильності основи сплаву до пасивації (при незмінному характері катодної реакції) досягають за рахунок введення значної кількості металу з високою здатністю до пасивації, який має низькі потенціал і струм пасивації. Прикладом такого легування є хромисті сталі, що містять до 30 % хрому. До недавнього часу такий шлях легування був основним.

2. Катодне легування (модифікування) – це підвищення ефективності катодного процесу за рахунок зниження перенапруги катодної реакції. Потенціал сплаву стає більш позитивним, ніж потенціал основи, і відповідає сфері стійкого пасивного стану. Суттєво, що при цьому потенціал корозії має бути меншим за потенціал пітінгоутворення або транспасивності початкового металу. Таке легування досягається введенням незначної кількості домішок, тому не змінює фізичних характеристик матеріалу (пластичності, електропровідності, твердості та ін.) і є більш економічним. Якщо корозія проходить з водневою деполяризацією, то найбільш ефективними домішками є компоненти з низькою перенапругою виділення водню, стійкі до дії середовища: паладій, платина, рутеній, мідь, нікель, молібден, вольфрам і деякі сполуки (карбіди, нітриди, силіциди).

6.3.2 Вплив легуючих компонентів на пасивацію сплавів

З аналізу природи явища пасивності відомо, що метал пасивується тим легше, чим меншими є густина струму та потенціал його пасивації. Для стійкого пасивного стану характерні низькі значення потенціалу і струму повної пасивності, а також достатньо позитивні потенціали пітінгоутворення та транспасивності.

Виходячи з цього, розглянемо вплив деяких домішок на корозійну стійкість залізохромистих сталей (рис. 6.4) і титану (рис. 6.5). Слід відзначити, що підвищення вмісту хрому не тільки полегшує пасивацію сплаву, а й призводить до зростання швидкості корозії в активному стані (поблизу стаціонарного потенціалу) та зменшення потенціалу транспасивності, що відповідає процесу утворення розчинних сполук $Cr(VI)$. Введення нікелю, навпаки, підвищує стійкість в активному стані, але ускладнює пасивацію, однак його вводять для поліпшення технологічних і міцнісних властивостей матеріалу. Введення молібдену, ванадію, вольфраму підвищує стійкість сплавів до пітінгової корозії, хоча також сприяє переходу до транспасивного стану.

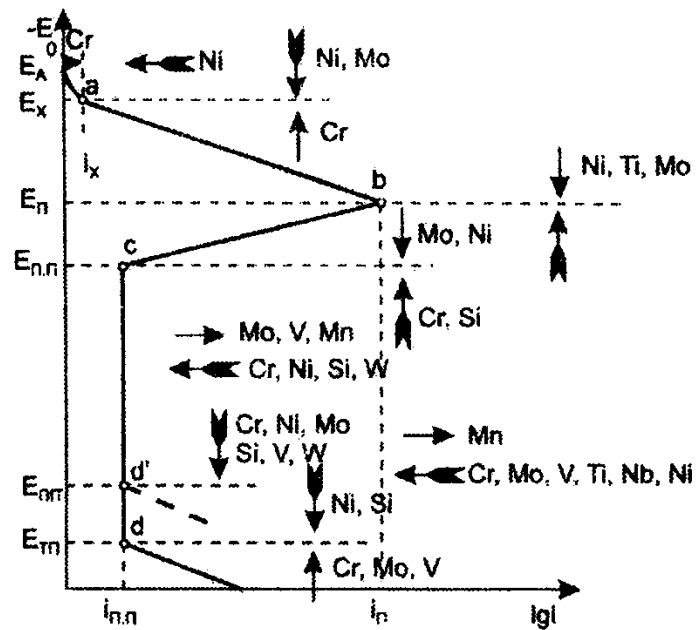


Рис. 6.4 – Вплив легуючих домішок на корозійну стійкість залізохромистих сталей за Н. Д. Томашовим та Г. П. Черновою

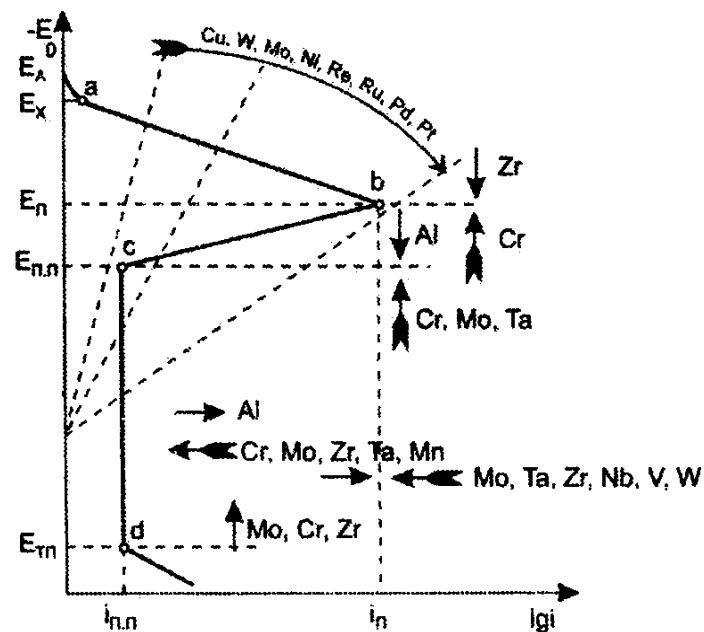


Рис. 6.5 – Вплив легуючих домішок на корозійну стійкість титану за Н. Д. Томашовим та Г. П. Черновою

Найбільш сприятливим компонентом для легування титану є тантал, який полегшує пасивацію і підвищує стійкість пасивного стану основи. Хром і молібден впливають таким же чином, але, відповідно до викладених раніше причин, підвищують схильність сплаву до транспасивності. Алюміній погіршує процес пасивації титану, але тим не менше його використовують (до 5 %) як найбільш доступний легуючий компонент для поліпшення механічних властивостей.

Наведені приклади дозволяють висвітлити деякі *особливості та характерні риси легування*.

◆ Найбільш перспективним напрямком є легування з метою гальмування анодної реакції порівняно з підвищенням термодинамічної стабільності або катодної ефективності сплаву.

◆ Легування, що безпосередньо підвищує схильність основи до пасивації, вимагає введення значної кількості домішок, що призводить до змін структури, технології і властивостей сплаву. Основними умовами для вибору домішки та отримання позитивного ефекту при такому легуванні є наступні: підвищення схильності сплавів до переходу у пасивний стан та стійкості пасивного стану сплавів порівняно з металом-осною; здатність утворювати тверді розчини з основою сплаву в широких концентраційних межах та не призводити до погіршення їх фізичних і технологічних властивостей.

◆ Катодне модифікування потребує введення невеликої кількості (0,1...0,3%) домішок, тому технологічні та механічні властивості матеріалу не змінюються, хоча самі домішки є дорогими. Вибір домішок здійснюють, виходячи з таких умов: забезпечення значень катодного струму для переходу сплаву до пасивного стану, що перевищує струм пасивації при потенціалі пасивації; достатньо негативні значення потенціалів пасивації і повної пасивності та позитивні – потенціалів пітінгоутворення і транспасивності; катодна домішка повинна бути стійкою у певному середовищі та мати низьку перенапругу виділення водню.

◆ Вплив легуючого компонента на корозійну стійкість сплаву залежить від складу середовища: домішка молібдену до титану підвищує стійкість останнього у хлоридній і сульфатній кислотах, але знижує – у нітратній.

◆ Корозійностійкі структури формуються в тому випадку, коли в поверхневому шарі сплаву іде рівномірне накопичення атомів стійкого або схильного до пасивації компонента, або якщо місцеве (локальне) накопичення більш благородного компонента сприяє пасивації основи сплаву.

◆ Оскільки сплави є гетерогенними електрохімічними системами, то корозійна стійкість не притаманна у початковому стані, а формується внаслідок взаємодії з агресивним середовищем, під час якої здійснюється перебудова поверхневих шарів. Для корозійностійких сплавів це відбувається швидко та обмежується утворенням одного або декількох молекулярних шарів з підвищеним вмістом легуючого компонента.

◆ Утворені за рахунок легування гетерогенні (дво- або багатофазні) сплави є менш придатними для використання порівняно з гомогенними (твердими розчинами) або аморфними, бо наявність фазової неоднорідності чи концентраційної негомогенності знижує корозійну стійкість через недосконалість пасивного стану на гетерогенних поверхнях. Такі сплави схильні до пітінгової, міжкристалітної корозії та корозійного розтріскування.

6.3.3 Корозійностійкі сталі

Сплави феруму з карбоном залежно від вмісту останнього називають *сталями* ($C < 2,14 \%$) або *чавунами* ($C > 2,14 \%$). Додаванням легуючих домішок до складу вуглецевих сталей можна суттєво підвищити їх корозійний опір, тому такі корозійностійкі сталі носять назву *нержавіючих*. Нержавіючі сталі поділяють на три великі групи залежно від їх металургійної структури: мартенситні, феритні, аустенітні. При нагріванні вуглецевої сталі до високих температур вона утворює гранецентровану кубічну структуру, яку називають *аустенітною*. При відносно повільному охолодженні до кімнатної температури вона переходить в об'ємноцентровану структуру, що носить назву *феритної*, а якщо охолодження відбувається швидко, то виникає некубічна фаза – *мартенситна*. Ферит – м'який, мартенсит відзначається твердістю, тому сталі з високою твердістю одержують за рахунок перебудови їх структури у мартенситну, причому додавання хрому дозволяє одержувати мартенсит і при доволі низьких швидкостях охолодження.

Мартенситні сталі. Такі сталі завдяки легуванню хромом мають значну корозійну стійкість у поєднанні з високою міцністю та твердістю. Свою здат-

ність до пасивації хром „поширює” і на сплави з ферумом за умови, що він входить до складу твердого розчину з концентрацією не менше 12%. У промисловості мартенситні нержавіючі сталі часто виготовляють з граничною кількістю хрому (близько 14%) без додавання інших легуючих компонентів.

Феритні сталі. Ці нержавіючі сталі з більш високим вмістом хрому мають підвищену корозійну стійкість порівняно з мартенситними сталями, але недостатні механічні властивості обмежують їх застосування. Феритні сталі мало схильні до атмосферної корозії, тому застосовуються для виготовлення деталей автомобілів, деяких архітектурних та інженерних споруд, технологічного обладнання для харчової і хімічної промисловості.

Аустенітні сталі. Сталі аустенітного класу є найбільш поширеними серед нержавіючих. Легування хромистих сталей такими елементами, як нікель, попереджає утворення мартенситу та фериту і зберігає аустенітну структуру при кімнатній температурі. Такі сталі мають підвищену, порівняно з хромистими, корозійну стійкість. Суттєвою щодо феритних сталей є їхня технологічність: ці сталі мають високу пластичність і в'язкість, добре зварюються. Для одержання аустенітної структури в сталь, що містить хрому 18% та карбону 0,1%, необхідно додати нікелю не менше, ніж 8...10%. Сталі з вмістом 18% Cr та 9... 10% Ni є найпоширенішими сталями аустенітного класу. Основним їх недоліком є схильність до міжкристалітної корозії, яка виникає, наприклад, якщо сталь при термообробці або зварюванні нагріти до температур 800...1100 К, оскільки це призведе до зв'язування хрому у карбіди (по межах зерен) та втрати матеріалом протикорозійних властивостей. Для підвищення стійкості проти МКК до складу сталей вводять елементи з більш високою карбідоутворюючою здатністю (титан, ніобій), а проти таких локальних видів корозії, як пітінгова та щілинна корозія, додають молібден, що призводить до необхідності введення й інших домішок для збереження аустенітної структури. Саме з таких корозійно-стійких сталей виготовляють численні деталі та вузли апаратів, що експлуатуються у корозійних середовищах хімічних і нафтохімічних виробництв, елементи теплообмінної апаратури (рис. 6.6), які при товщині стінки 0,3...1,0 мм пра-

цюють у високомінералізованих водах при температурі 300...370 К і підвищеному тиску, та інше.

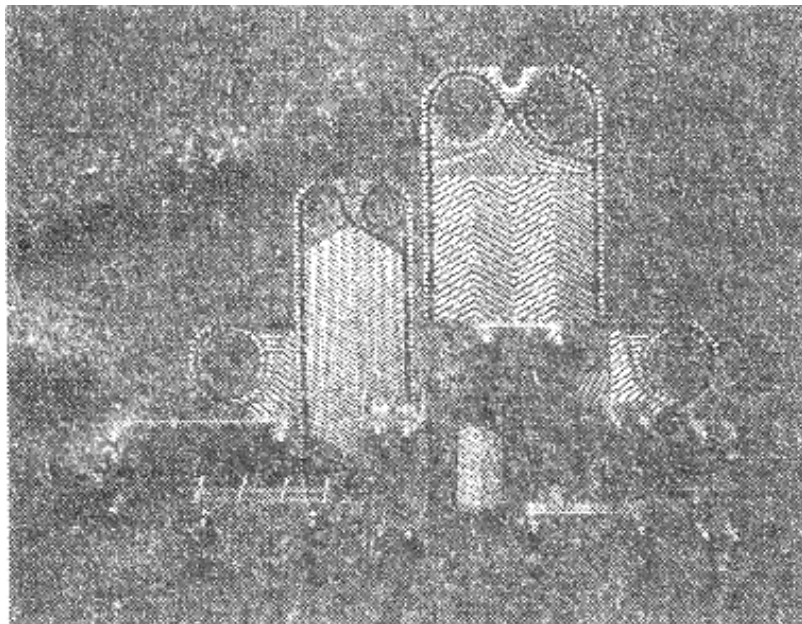


Рис. 6.6 – Пластини теплообмінної апаратури, виготовлені з нержавіючих сталей

Для позначення елементів у легованих корозійностійких сталях застосовують літери (табл. 6.1). Цифри після літери вказують приблизний вміст легуючого елемента у відсотках, лише вміст карбону наводять у сотих частках відсотка. Відсутність цифри після літери означає, що середній вміст елемента є меншим або приблизно дорівнює 1%. При користуванні такими позначеннями треба пам'ятати, що карбон окремою літерою не позначають, але цифри, що відбивають його вміст у сталі, завжди стоять першими. Так, сталь складу 0,36...0,44 % *C* та 0,8...1,1 % *Cr* позначають як 40X; а сталь складу 0,27...0,34 % *C*, 2,3...2,7 % *Cr*, 0,2...0,3 % *Mo*, 0,06...0,12 % *V* – 30X3МФ. Літера А відповідає присутності нітрогену як легуючого елемента тільки в тому випадку, коли стоїть у середині марки сталі, у кінці марки її наводять для позначення високоякісних інструментальних сталей (наприклад: 30ХГСА, 12ХНЗА).

Приклади найпоширеніших нержавіючих сталей наведено в (табл. 6.2).

Таблиця 6.1 – Позначення легуючих елементів корозійностійких сталей

Позначення	Елемент	Позначення	Елемент
А	нітроген	П	Фосфор
Б	ніобій	Р	Бор
В	вольфрам	С	Силіцій
Г	манган	Т	Титан
Д	купрум	Ф	Ванадій
К	кобальт	Х	Хром
М	молібден	Ц	Цирконій
Н	нікель	Ю	Алюміній

Таблиця 6.2 – Хімічний склад (%) і структура корозійностійких сталей

Сталь	<i>C</i>	<i>Cr</i>	<i>Ni</i>	<i>Ti</i>	Інші елементи	Структура
20X13	0,16.0,25	12...14	-	-	$Mn \leq 0,8$	Мартенсит
40X13	0,36...0,45	12...14	-	-	$Mn \leq 0,8$	- // -
12X17	менше 0,12	16...18	-	-	$Mn \leq 0,8$	Ферит
15X28	менше 0,15	27...30	-	-	$Mn \leq 0,8$	- // -
08X18H10	менше 0,08	17...19	9...11	-	$Mn \leq 2$	Аустеніт
12X18H9	менше 0,12	17...19	8...10	-	$Mn \leq 2$	- // -
12X18H9Т	менше 0,12	17...19	8...9,5	0,6...0,8	$Mn \leq 2$	- // -
09X16H4Б	0,08...0,12	16,...18	5,5...6,5	~0,1Nb	$Mn \leq 0,8$	Мартенсит
10X17H13M3Т	0,1	16...18	12...14	0,5...0,7	$Mn \leq 2$ $Mo \ 3..4$	Аустеніт

Примітка. Для всіх сталей: $S < 0,025 \%$; $P < 0,035 \%$; $Si < 0,8 \%$.

6.4 Обробка поверхні

Захист від корозії шляхом обробки поверхні полягає у цілеспрямованій зміні складу або фазового стану приповерхневого шару металу. Такий вплив можна здійснити механічною, термічною, хіміко-термічною обробкою, електрохімічним шліфуванням і поліруванням, високоенергетичними пучками (лазери, плазма, іонна імплантація).

Механічна обробка виробів, яку здійснюють обкаткою їх кульками та роликами, обдуванням дробом, гідродробоструменевою обробкою і віброгалтовкою, полягає у вирівнюванні мікрогеометрії поверхні та її наклепуванні внаслідок пластичної поверхневої деформації, що і призводить до підвищення міцності та хімічного опору металів і сплавів. Оскільки мікрогеометрія поверхні деталей впливає на їх хімічний опір, особливо атмосферної корозії, до окремого напрямку механічної обробки поверхні віднесено фінішні операції, зокрема, *шліфування*. Шліфування, яке виконують електрокорундовим, боразонним або алмазним інструментом, сприяє гомогенізації структури сплавів та поліпшує якість поверхневих шарів деталей.

Термічна обробка – це відомий з давніх часів процес теплового впливу на метали і сплави з метою зміни їх структури і властивостей у заданому напрямку. Він включає технологічні операції нагріву, ізотермічної витримки та охолодження, швидкість зміни, кількість та послідовність яких дозволяють керувати фазовим складом і структурою сплавів і, як наслідок, їхньою міцністю, пластичністю, гомогенністю, корозійною стійкістю. Теорія термічної обробки базується на фазових перетвореннях і пов'язана, насамперед, з діаграмою стану. Вигляд діаграми і розташування сплавів на діаграмі дозволяють наперед визначити можливість зміни структури і властивостей при термообробці та встановити температуру нагріву для одержання необхідних властивостей. Фазові перетворення у твердому стані під час нагріву та охолодження можуть приводити як до зміцнення (закалка), так і зниження залишкових напружень (відпал). Наприклад, саме процеси поліморфних перетворень та зміну розчинності компонентів у твердому стані використовують для зміцнення сталей.

Якщо в процесі термічного впливу на метали і сплави поверхневі шари легуються додатковими елементами, то таку обробку називають *хіміко-термічною*. Звичайно, вона включає дифузійне збагачення поверхневого шару виробів металами (алюміній, хром, цинк, манган, молібден, вольфрам) або неметалами (нітроген, бор, карбон, силіцій) із застосуванням активних середовищ, що знаходяться у газоподібному, рідкому або твердому стані. Найдавні-

шим з відомих процесів хіміко-термічної обробки є насичення карбоном сталевих виробів у деревинному вугіллі при високих температурах, яке носить назву *цементації*. Насичення поверхневих шарів елементами із зовнішнього середовища відбувається внаслідок перебігу трьох основних процесів:

- утворення за рахунок випарювання, хімічних реакцій або з розплаву активного атомарного стану елемента, що вводиться у деталь;
- адсорбція атомів на її поверхні;
- дифузійне переміщення атомів від поверхні вглиб виробу.

Процес насичення сталей нітрогеном (так зване *азотування*) проводять при температурі 900...1000 К протягом 0,5...1,0 год в атмосфері газоподібного аміаку. При цьому на поверхні виробів утворюється суцільний шар корозійностійкої фази, який захищає метал від атмосферної корозії, агресивного впливу води та інших середовищ. При насиченні поверхні сталей бором, головним чином, з твердої фази карбиду бору B_4C захисні властивості підвищуються за рахунок утворення боридів FeB та Fe_2B . Насичення сталей силіцієм (*силіціювання*) також призводить до підвищення їх корозійного опору та поліпшення механічних властивостей. *Ціанування* є процесом одночасного насичення поверхневого шару сталей карбоном та нітрогеном, який проводять з твердої фази, розплав ціанідів при температурі 1100... 1150 К, або газової суміші метану та аміаку при 930 К протягом 1...2 год. У таких умовах формується приповерхневий шар сполук, головним чином, азотистого мартенситу, які сприяють зростанню хімічного опору сталей.

Із 70-х років минулого століття почалось широке застосування методу іонної імплантації, який дозволяє суттєво поліпшити такі характеристики конструкційних матеріалів, як опір зношуванню, антифрикційні та протикорозійні властивості. *Іонна імплантація* – це технологічний процес, у якому практично будь-який елемент у вигляді високоенергетичного іонного пучка (з енергією іонів до декількох мегаелектронвольт) можна впровадити у приповерхневий шар твердого тіла – мішені, розташованого у вакуумній камері. Іони впроваджуються в матеріал мішені на глибину 0,01...1 мкм й утворюють з ним сплав

без формування різкої поверхні розділу, характерної для інших методів покриття. Суттєвими перевагами методу іонної імплантації є наступні: підвищення розчинності елементів у твердому стані; незалежність утворення сплавів від констант дифузії; можливість швидкої зміни складу сплаву; реалізація процесу при низьких температурах; незначна зміна розмірів оброблюваних деталей; відсутність проблеми адгезії. До недоліків методу, крім технологічних обмежень, слід віднести досить дороге обладнання для його реалізації та зростання ціни виробів після такої обробки. До високоенергетичних способів підвищення протикорозійних властивостей поверхні відносять і її *лазерну обробку*, яку застосовують для легування та оплавлення поверхні, зміни мікроструктури та фазових перетворень на контрольованій глибині. Глибина таких перетворень залежить від інтенсивності та тривалості опромінення, а також швидкості охолодження.

6.5 Захисні покриття

Покриття, що використовують для протикорозійного захисту металів, поділяють (рис. 5.7) на такі групи:

- *неорганічні* (металеві та неметалеві – оксидні, сольові, скломалеві);
- *органічні* (полімерні, лакофарбові, мастильні);
- *комбіновані* (композиційні, багатошарові).

Основною функцією будь-яких протикорозійних покриттів є ізоляція металу від агресивного середовища, тому головними вимогам до них будуть:

- достатня товщина і суцільність (відсутність пор);
- висока адгезія до металу-основи (міцність зчеплення);
- рівномірність розподілу по поверхні металу;
- непроникність для складових компонентів навколишнього середовища;
- твердість і зносостійкість;
- коефіцієнт теплового розширення покриття має бути близьким до відповідного коефіцієнта металу.

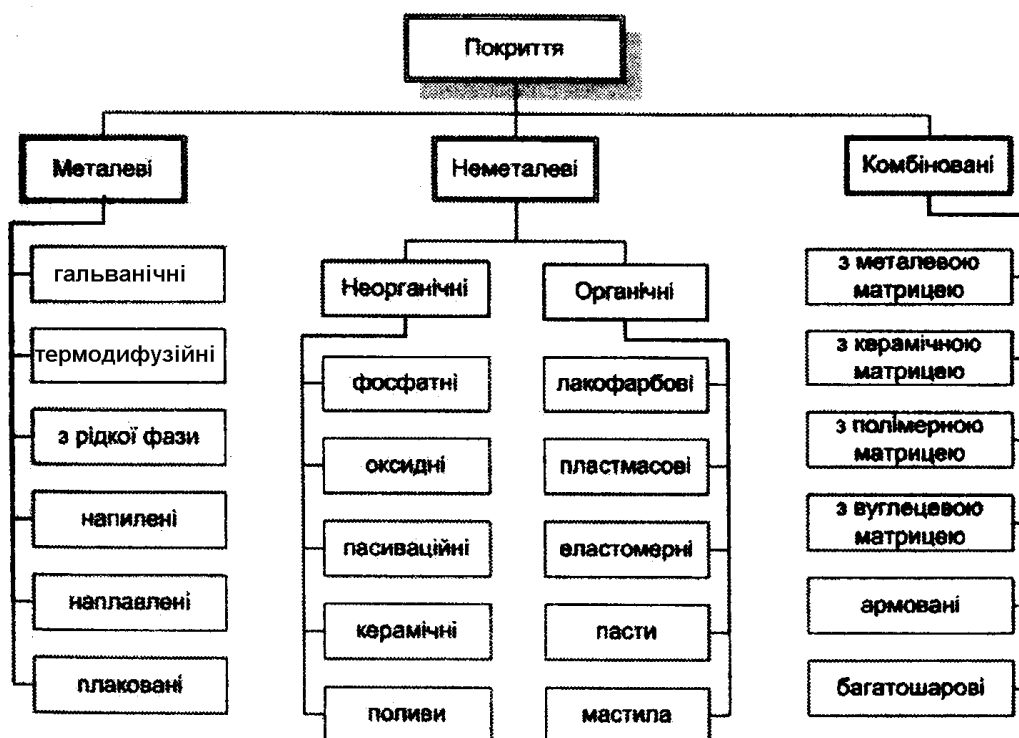


Рис. 6.7 – Класифікація протикорозійних покриттів

6.5.1 Покриття неорганічні

Металеві покриття класифікують за призначенням на *захисні* (їх товщина залежить від умов експлуатації), *спеціальні* (теплоізоляційні, електротехнічні, зносостійкі, оптичні) та *декоративні*.

За механізмом захисної дії металеві покриття поділяють на *катодні* й *анодні*. Якщо покриття має більш позитивний потенціал, ніж захищуваний метал, його називають *катодним* (наприклад, мідне покриття сталевого виробу). При порушенні суцільності такого покриття на поверхні захищуваного металу відбуватиметься анодна реакція, і швидкість корозії різко зростатиме (рис. 6.8, а). Якщо покриття має більш негативний потенціал щодо металу основи, його називають *анодним* (наприклад, цинкове покриття на сталі). Таке покриття буде захищати метал не тільки механічно, а й електрохімічно, оскільки на поверхні металу під покриттям, навіть при порушенні суцільності останнього, проходитиме катодна реакція відновлення деполяризатора (рис. 6.8, б).

Таким чином, катодне покриття повинно бути суцільним і непроникним для агресивного середовища, тоді як до поруватості анодного покриття став-

ляться менш високі вимоги, але його товщина повинна відповідати умовам експлуатації і забезпечувати певний термін захисту.

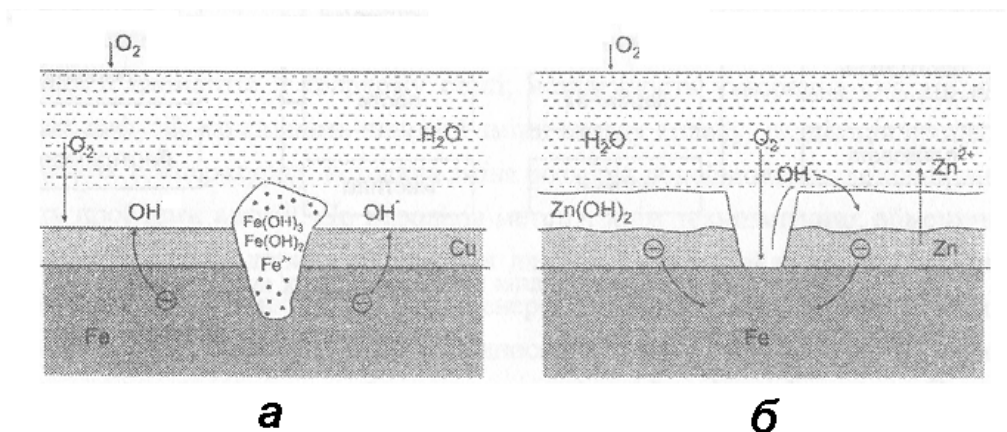


Рис. 6.8 – Схема, що пояснює механізм захисної дії катодних (а) та анодних (б) покриттів

За способами нанесення металеві покриття поділяють на дві великі групи. Хімічні утворюються на поверхні металу внаслідок перебігу окисно-відновних реакцій у водних розчинах або катодного осадження. Контактні, або фізичні, наносять гарячим способом, термомеханічною, дифузійною металізацією, розпиленням.

Гарячий спосіб нанесення полягає у зануренні виробу на декілька секунд до ванни з розтопленим металом, який має низьку температуру плавлення (див. табл. 6.1), наприклад: з цинком, оловом, свинцем, алюмінієм. Перед нанесенням покриття поверхню металу обробляють флюсом, який, приміром, складається з 66,4% амоній хлориду, 6% гліцерину, 38,4% цинк хлориду. Флюс захищає розтоп від окислення і, крім того, видаляє з поверхні оксидні та інші плівки, що поліпшує адгезію основного металу до покриття. Гарячим способом наносять покриття на готові вироби, виготовлені здебільшого зі сталі та чавуну, і на напівфабрикати з них (листи, труби, дріт). Товщина покриття залежить від призначення виробу, природи металу, температури, часу витримки виробу в розтопі й становить від декількох мікрометрів до міліметрів.

Гарячий спосіб не забезпечує отримання рівномірних за товщиною покриттів, тому не застосовується для виробів з вузькими отворами, різьбою та виробів великих розмірів.

Термомеханічний спосіб (планування) – це нанесення металевих покриттів шляхом гарячої прокатки, при якій утворюється стійке з'єднання двох металів за рахунок їхньої взаємної дифузії. Плакування застосовують для металів і сплавів, що гарно зварюються (вуглецеві, кислотостійкі сталі, дюралюміні, сплави міді тощо), й одержують дво- та багатошарові метали. Захисними покриттями при плакуванні є алюміній, тантал, молібден, титан, нікель, корозійно-стійка сталь та ін. Товщина плакуючого шару становить 3...60% від товщини основного металу. Таким способом від корозії захищають автоклави, фасонні вироби, листи, судни та інше обладнання. Плаковані вироби застосовують у хімічній, нафтопереробній, харчовій та інших галузях промисловості.

Металізація – процес нанесення розтопленого металу на поверхню виробу стисненим повітрям або інертним газом. Покриття на виробі утворюється внаслідок прилипання і вклинення частинок металу в пори та нерівності поверхні. Міцність зчеплення покриття з основним металом залежить від розміру частинок, швидкості їхнього польоту, деформації при ударі об поверхню. Покриття, що утворюється, має лускоподібну структуру і високу поруватість, яку можна мінімізувати за рахунок збільшення товщини покриття, шліфування, полірування або додаткового нанесення лаків і фарб. Металізацію здебільшого застосовують для захисту від корозії крупногабаритних конструкцій і споруд, наприклад, залізничних мостів, газгольдерів, паль, корабельних і морських труб, вулканізаційних котлів і дрібних виробів, до яких інші способи використати неможливо.

Вироби, що експлуатують у повітрі або у ґрунті, покривають цинком та алюмінієм товщиною від 0,05 до 4 мм; у контакті з водяною парою або морською атмосферою – алюмінієм товщиною до 0,3 мм; з розчинами сульфатної кислоти та її солей – свинцем. Слід відзначити, що при металізації витрачається велика кількість металу, покриття має порувату структуру, нерівномірну товщину, низьку адгезію до основи.

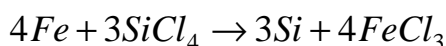
Дифузійна металізація – процес насичення поверхні виробів при високій температурі стійкими до агресивного середовища елементами: алюмінієм, хро-

мом, кремнієм, бором. При спільному нагріванні виробу і матеріалу покриття останній в атомному стані дифундує в поверхневий шар виробу, що забезпечує гарне зчеплення з основою. Поверхневий шар, що утворюється, набуває стійкості до газової корозії, підвищену твердість і зносостійкість.

Алітування – процес введення алюмінію в поверхневий шар сталі, чавуну, міді. Найчастіше його виконують нагріванням виробів з порошкоподібною сумішшю, що складається з алюмінію (або фероалюмінію) – 45%, алюміній оксиду – 53 % та амоній хлориду – 2 %. Алітування використовують для захисту прокату, поковок, муфт, котельної арматури та інших виробів. Алітовані вироби стійкі у газах, до складу яких входять сульфурвмісні сполуки, їх можна використовувати замість жаростійких сталей.

Хромування – процес насичення поверхневих шарів з сталі або чавуну хромом, що здійснюється при температурі 1300...1400 К протягом 20...25 год у рідкому, газоподібному або твердому середовищах. Поверхневий шар хромова-них виробів стійкий до багатьох корозійних середовищ, бо хром утворює з компонентами сталі тверді розчини та хромисті сполуки, а з карбоном і ферумом – карбідний шар. Хромовані заготовки піддаються згинанню, волочінню, штамповці, обробці на пресах, прокатці без порушення захисних властивостей. Такі вироби широко використовують у хімічній, нафтохімічній та інших галузях промисловості, особливо при контакті з окисними середовищами.

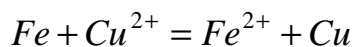
Силіціювання – процес насичення поверхні сталі або чавуну кремнієм, який проводять із застосуванням порошків (суміш феросиліцію, шамоту та амоній хлориду) або газоподібних сполук кремнію (SiF_4 , $SiCl_4$) при температурі 1400...1500 К протягом 10...24 год:



Залежно від температури і часу силіціювання глибина проникнення кремнію становить до 1,0 мм. Поверхня виробів з таким покриттям тверда, зносостійка, має високій хімічний опір до дії розчинів нітратної, сульфатної кислот та їх солей, до атмосферної корозії. Таким способом захищають сталеві труби, деталі насосів для кислот і солей, арматуру, деталі тракторів та автомобілів.

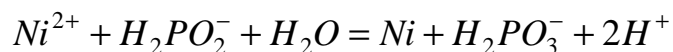
6.5.2 Хімічні покриття

Імерсійні металеві покриття отримують шляхом контактного витіснення металу з розчину його солі, наприклад, покриття міддю по сталевій основі:



Такий метод є простим і дешевим, але покриття мають низьку адгезію та незначну товщину (до 1 мкм).

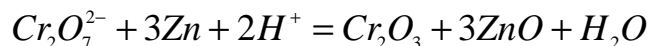
Хімічний спосіб нанесення металевих покриттів здійснюють також відновленням відповідних катіонів у розчині, наприклад, „хімічний нікель” з кислого розчину, що містить іон $H_2PO_2^-$:



Хімічне нікелювання дозволяє отримати рівномірні за товщиною покриття на поверхні деталей складної конфігурації (нерівнодоступні місця) з глухими отворами, а також на неелектропровідних поверхнях. Недоліком таких покриттів є їхня мала товщина та велика собівартість.

Неметалеві хімічні покриття (*конверсійні*) утворюються на поверхні металу внаслідок його взаємодії з розчином та є, як правило, важкорозчинними сполуками: фосфатами, оксидами, гідроксидами тощо. *Фосфатування* заліза, цинку, алюмінію здійснюють шляхом обробки у розчинах фосфатної кислоти, натрій або амоній дигідрофосфату з домішками іонів цинку, нікелю, флуорид-іонів, органічних сполук. При обробці поверхневі атоми заліза іонізуються, значення рН приповерхневого шару розчину підвищується, а на поверхні утворюються важкорозчинні фосфати. Отримані покриття є поруватими, тому для підвищення захисної дії їх наповнюють мастилами. Фосфатування використовують для захисту деталей зброї, машин та апаратів, що експлуатують у досить м'яких умовах, а також для підвищення адгезії лакофарбових матеріалів і зниження швидкості корозії основи під шаром органічного покриття (наприклад, комбінацією фосфатних та лакофарбових покриттів захищають холоднокатані листи кузовів автомашин).

Хроматування виробів з цинку, алюмінію, магнію, латуні полягає у створенні на поверхні, яку захищають, суміші оксидів хрому (III) та відповідного металу під дією хроматної кислоти або хроматів, що містять домішки (фосфатну або хлоридну кислоти):



Залежно від складу розчину, терміну обробки та інших чинників отримують покриття різних кольорів. Хроматування застосовують для пасивації цинкових покриттів та захисту оцинкованої сталі, а також як підшарок перед нанесенням лакофарбових покриттів на алюміній.

Газофазні покриття отримують при високих температурах за рахунок хімічної взаємодії металів з газами (окисдування, азотування та ін.).

6.5.3 Гальванохімічні покриття

Електрохімічний метод нанесення покриттів є найбільш поширеним серед хімічних і полягає в осадженні на електроді покриття з водних, неводних розчинів, розтопів солей під дією струму від зовнішнього джерела (див. розд. 6).

Катодним осадженням наносять покриття металами та сплавами: *захисні* (цинк, олово), *захисно-декоративні* (нікель, хром), *зносостійкі* (твердий хром), *функціональні* (покриття сплавами для зниження перехідного електричного опору, підвищення оптичних властивостей тощо). Недоліком методу є його висока енергоємність, нерівномірність товщини покриття на виробках складної конфігурації, небезпека наводнювання поверхні металу, неможливість використання для крупногабаритного обладнання, складність забезпечення екологічної безпеки.

Анодним осадженням наносять оксидні покриття на поверхню заліза, алюмінію, цирконію та інших металів. При анодній поляризації металів у водних розчинах кислот (алюміній) або лугів (залізо, сталь) на їхній поверхні формуються оксидні плівки різного складу та товщини, які захищають метали від руйнування в експлуатаційних умовах, але можуть виконувати й інші функції (є напівпровідниками або діелектриками – оксиди ніобію, танталу, олова).

З водних розчинів або розтопів органічних речовин (мономерів) на електродах (аноді або катоді) можна осаджувати й органічні покриття. Незважаючи на високу поруватість, малу товщину, велику собівартість, їх використовують для протикорозійного захисту, наприклад, теплозмінної апаратури.

Електрофоретичний метод нанесення покриттів відрізняється від попереднього використанням водних дисперсій для співосадження полімеру та домішки (наприклад, фторпласту).

6.6 Захисні органічні покриття

Найбільш поширеним способом протикорозійного захисту є використання органічних покриттів, до яких відносять емалі, лаки і фарби, покриття гумою, полімерами, пластичними масами, мастилами тощо. Їх асортимент дуже широкий: тільки лакофарбових покриттів, наприклад, налічується декілька тисяч найменувань.

6.6.1 Лакофарбові покриття

До складу лакофарбових матеріалів входять плівкоутворюючі речовини, розчинники, пластифікатори, пігменти, наповнювачі, каталізатори (сикативи).

Плівкоутворюючі речовини (олії, природні та синтетичні високомолекулярні смоли, ефіри клітковини, тваринні клеї, рідке скло, декстрин, казеїн) здатні утворювати тонкі стійкі плівки на поверхні металу. Матеріал плівкоутворювача вітчизняні виробники позначають буквами (табл. 5.3).

Таблиця 6.3 – Індеси плівкоутворюючих матеріалів

Індекс	Плівкоутворююча основа	Індекс	Плівкоутворююча основа
АК	Акрилові смоли	ПС	Полістирольні смоли
БТ	Бітуми, асфальти, пек	ПФ	Пентафталі
ВЛ	Полівінілацетальні смоли	УР	Поліуретанові смоли
ГФ	Гліфталі	ФЛ	Фенольні смоли
КО	Кремнійорганічні смоли	ФП	Фторопласти
КЧ	Каучуки	ХВ	Полівінілхлоридні
МА	Олії	ХС	Співполімери вінілхлориду
МЛ	Меламінові смоли	ЕП	Епоксидні смоли
НЦ	Нітроцелюлозні	ЕФ	Епоксифіри

Розчинниками плівкоутворюючих речовин є спирти (етанол, бутанол), ацетон, бензин, скипидар, толуол, ксилол, етилацетат та ін.

Зв'язуючі речовини – лаки (розчини смол у летких розчинниках) та оліфи (олії, які тверднуть під впливом світла та кисню).

Пластифікатори (касторове масло, каучуки, дибутилфталат, трикрезилфосфат, хлорований нафталін та ін.) надають покриттям необхідної еластичності. Кількість їх становить 20...75% від маси плівкоутворювача.

Барвники та пігменти надають покриттям певного кольору, причому барвники (органічні речовини) розчиняються в них, а пігменти знаходяться у нерозчинному мікродисперсному стані (0.5...5 мкм). Як пігменти використовують охра, титанові та цинкові білила, залізний сурик, свинцевий і цинковий крон, хром (III) оксид, порошки металів та ін. Пігменти підвищують твердість, зносостійкість, водонепроникність, механічну міцність плівок, надають їм інгібіторних (хромати, крони) або протекторних (оксиди цинку, титану) властивостей.

Наповнювачі – це інертні речовини (крейда, тальк, каолін, азбестовий пил, шпатові матеріали та ін.), що вводять для зниження витрат пігментів та, відповідно, вартості покриття.

Каталізатори-сикативи – солі жирних органічних кислот мангану (II) та кобальту (II), які - вводять до складу композиції для прискорення висихання масляних плівок.

На поверхню виробів лакофарбові матеріали наносять за допомогою пензля, валика, шляхом розпилення, занурювання, поливання, вальцювання, електростатичним способом.

Серед лакофарбових матеріалів розрізняють лаки, фарби, ґрунтовки, шпатлівки.

Лаки – розчини плівкоутворюючих речовин в органічних розчинниках. *Фарби* - суспензії пігментів у плівкоутворюючих речовинах. Основою масляних фарб служать оліфи, емалевих – лаки. Для отримання стійкого зчеплення покриття з поверхнею виробу використовують *ґрунтівки*, а для попереднього усу-

нення рисок, заглиблень та дефектів поверхні металу – *шпатлівки*, які складаються з плівкоутворюючого матеріалу, наповнювачів, пігментів.

Захист від корозії лакофарбовими покриттями забезпечується наступними

- уповільненням доступу середовища до поверхні металу;
- високим електричним опором, який перешкоджає протіканню корозійних струмів;
- гальмуванням корозійних процесів за рахунок інгібіруючої дії пігментів;
- зниженням активної поверхні металу та підвищенням енергії його іонізації внаслідок виникнення адгезійної взаємодії між металом і покриттям (наприклад, ґрунтовки забезпечують адгезію за рахунок хімічної взаємодії між їх компонентами та металом).

При контакті з корозивним середовищем перебігають фізико-хімічні процеси, які ініціюють корозію металу під лакофарбовим покриттям і призводять до його руйнування (рис. 6.9).

Лакофарбові захисні покриття класифікують за призначенням і позначають відповідним цифровим кодом (табл. 6.4), у якому перша цифра відповідає типу покриття, а наступні – порядковому номеру розробки. Таким чином, загальне позначення лакофарбових матеріалів складається з літер, які вказують на тип плівкоутворювача (див. табл. 6.3) та призначення покриття. Наприклад, емаль ЕП-755 виготовлена на основі епоксидної смоли та є хімічно стійкою.

Атмосферостійкі покриття застосовують для захисту літаків, автомобілів, залізничних вагонів, мотоциклів, обладнання, приладів та ін. Вони стійкі до впливу кисню, води, сонячної радіації при температурі навколишнього середовища.

Хімічно стійкі покриття використовують для захисту апаратури, обладнання, приладів від дії кислот, лугів, розчинників, агресивних газів. Такі покриття виготовляють на основі епоксидних, поліуретанових, вінілхлоридних, фенолоформальдегідних, флуорганічних та інших полімерів.

На основі епоксидних сполук готують покриття, стійкі до впливу розчинів $NaOH$ (до 25%) при нагріванні до температури 400 К, хлоридної (до 25%),

сульфатної (до 70%), ортофосфатної, нітратної кислот, хлору, хлороформу, бензину. Вони еластичні, волого- та атмосферостійкі, мають високі електроізоляційні й механічні властивості.

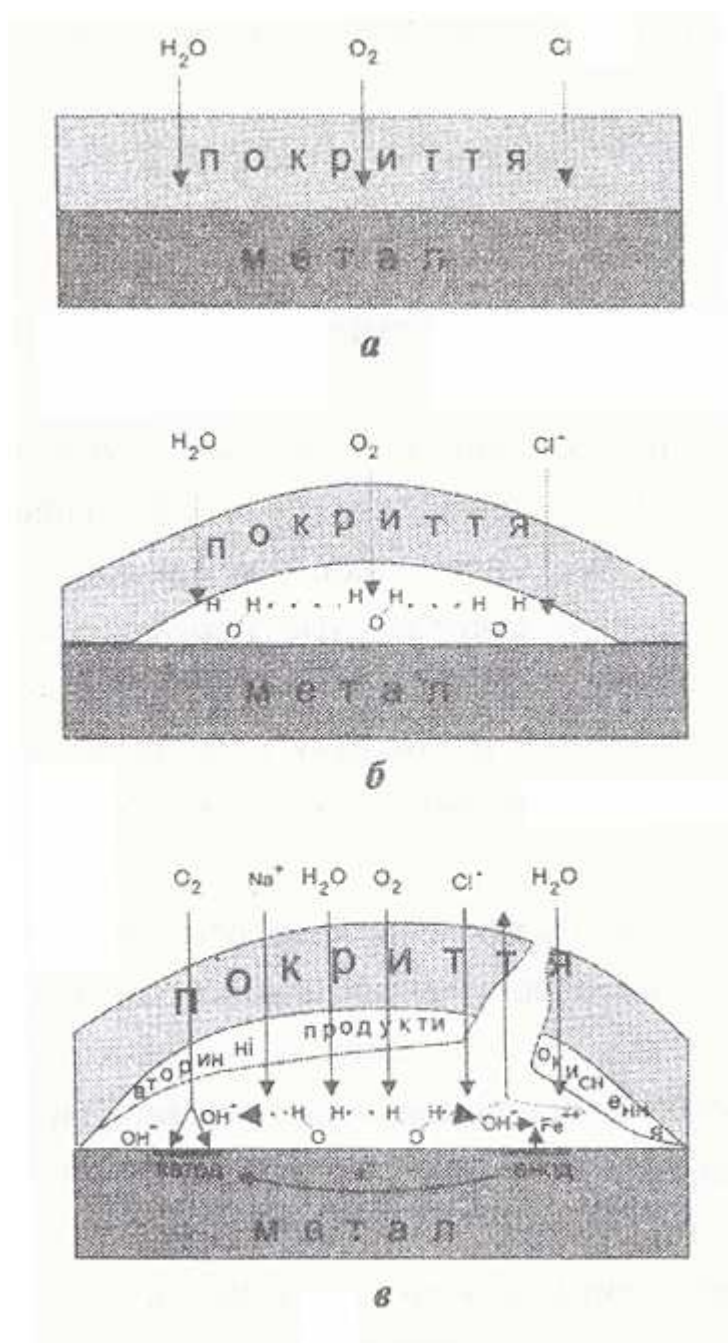


Рис. 6.9 – Процеси деградації системи „метал/лакофарбове покриття”:
а – масоперенесення; б – відшарування; в – руйнування

Для захисту гальванічних ванн, апаратів хімічного водоочищення, морських і річкових судів застосовують покриття на основі сополімерів вінілхлориду. Вони стійкі до дії нітратної, хлоридної, сульфатної, етанової та інших кислот, лугів, масел і газів, що містять SO_2 , SO_3 , N_2O_3 , NH_3 , HCl . Сховища нафти і наф-

топродуктів, вироби зі сплавів мангану й алюмінію, що працюють в умовах тропічного клімату, покривають лаками, емалями, ґрунтовками, шпатлівками на основі поліуретанів. Широке застосування знаходять покриття на основі фторопластів, фенолоформальдегідних сполук.

Таблиця 6.4 – Класифікація лакофарбових покриттів за призначенням

Тип покриття	Призначення	Позначення
Атмосферостійкі	Для зовнішніх робіт	1
Обмежено атмосферостійкі	Для внутрішніх робіт	2
Водостійкі	Морська, прісна вода, її пара	4
Спеціальні	Проти біообростання, стійкі до опромінювання	5
Маслобензостійкі	У середовищі світлих нафтопродуктів	6
Хімічностійкі	Кислоти, луги	7
Термостійкі	При підвищених температурах	8
Електроізоляційні	Ізоляція	9
Ґрунтовки	Для безпосереднього нанесення на поверхню металу	0
Шпатлівки	Для підготовки поверхні	00

Термостійкі покриття використовують для захисту окремих деталей машин та апаратів від дії підвищених температур (понад 450 К). Покриття на основі кремнійорганічних сполук при тривалому впливі стійкі до температури 500 К, при короткочасному – до 800... 1100 К. Таку емаль використовують для захисту автомобільних радіаторів, калориферів, вентиляційних і сушильних камер, арматури хімічних заводів.

Фарби, що запобігають обростанню суден черепашками, молюсками, готують на основі перхлорвінілової смоли або з використанням сополімерів вінілхлориду з вінілацетатом; вводять до їх складу біоцидні сполуки купруму, гідраргіруму та арсену.

6.6.2 Покриття полімерами

Металоконструкції та різноманітні апарати й вироби захищають від корозії термопластичними полімерами – поліетиленом, поліпропіленом, поліізобутиленом, епоксидними сполуками, фторопластами, поліамідами, полівінілбутиралем та ін. (табл. 6.5). Листові полімерні матеріали наносять на поверхню наклеюванням, а суспензії та дрібнодисперсні порошки або розчини – газовим або вихровим розпиленням.

Газове напилення полягає в нанесенні порошку поліетилену на нагріту до 430 К поверхню, що вкрита ґрунтом з полівінілбутиральних лаків, а при вихровому способі поверхню нагрівають до 520...620 К, тому поліетилен розплавляється, утворюючи суцільне полімерне покриття. Плівки поліамідів, нанесені газовим або вихровим розпиленням, мають високу адгезію до металу, міцність, стійкість до багатьох агресивних середовищ.

Таблиця 6.5 – Вихідні мономери та ланцюг, що повторюється, деяких високомолекулярних сполук

Полімер	Вихідний мономер	Ланцюг, що повторюється
Поліетилен	$CH_2 = CH_2$	$-CH_2 - CH_2 -$
Поліпропілен	$CH_3 - CH = CH_2$	$-CH - CH_2$ CH_3
Поліізобутилен	$(CH_3)_2 - C = CH_2$	CH_3 $-C - CH_2 -$ CH_3
Полівінілхлорид	$CH_2 = CHCl$	$-H_2C - CH -$ Cl
Полістирол	$CH_2 = CH - C_6H_5$	$-CH_2 - CH -$ C_6H_5
Фторопласт-3 (трифторхлоретилен)	$CF_2 = CFCl$	$-CF_2 - CFCl -$
Фторопласт-4 (тетрафторетилен)	$CF_2 = CF_2$	$-CF_2 - CF_2 -$

Покриття з фторопласту-3 стійкі до кислот, розчинів солей, тому їх застосовують для захисту апаратури при виробництві хлорпохідних та апаратури для зберігання особливо чистих матеріалів. Плівки з фторопласту-4 стійкі у морській воді, розчинах лугів, мінеральних кислот, окрім олеуму і концентрованої нітратної кислоти. Вони мають високі електроізоляційні та механічні властивості. Хімічна стійкість до кислот і лугів притаманна хлоркаучуковим покриттям.

6.6.3 Еластомерні покриття

Захист від корозії хімічних апаратів, трубопроводів, ємностей для перевезення і зберігання хімічних продуктів гумою або ебонітом називається *гумуванням*. Апарати, що експлуатують в умовах струсів, ударів, різких коливань температур, гумують м'якими матеріалами, які містять 2...4% сульфур, а апарати, що працюють при постійній температурі та під впливом механічних навантажень, – твердими матеріалами (ебонітами). Застосовують і комбіновані футеровки з гуми та ебоніту.

Покриття наносять пришаруванням до поверхні виробів сирової гумової суміші з наступною вулканізацією. Для гумування найчастіше застосовують гуми й ебоніти на основі природного або синтетичних бутадієн-стирольного, бутадієн-нітрильного, бутил-каучуку, хлоропренових і флуорвмісних каучуків (табл. 6.6). Такі покриття стійкі до хлоридної, фторидної, етанової, лимонної кислот будь-якої концентрації до температури 340 К, до лугів, нейтральних розчинів солей, до сульфатної (50 %) і фосфатної (75 %) кислот, але вони руйнуються сильними окисниками (концентрованою нітратною та сульфатною кислотами).

В окремих випадках для формування еластомерних покриттів застосовують *штучні латекси* – водні дисперсії бутадієн-стирольних, хлоропренових, карбоксилатних та інших каучуків. До складу таких композицій додають вулканізуючі агенти, наповнювачі, пластифікатори, загущувачі, піногасники та інші компоненти, що дозволяють штучним латексам тверднути на повітрі або

при незначному нагріванні з утворенням щільних, добре адгезованих еластичних плівок.

Таблиця 6.6 – Характеристика синтетичних каучуків

Назва	Вихідні мономери	
Бутадієновий (СКБ)	Бутадієн $CH_2 = CH - CH = CH_2$	
Бутадієн-стирольний (СКС)	Бутадієн $CH_2 = CH - CH = CH_2$	Стирол $CH_2 = CH$ C_6H_5
Ізопреновий	Ізопрен $CH_2 = C - CH = CH_2$ CH_3	
Бутадієн-нітрильний (СКН)	Бутадієн $CH_2 = CH - CH = CH_2$	Акрилонітрил $CH_2 = CH - CN$
Хлоропреновий (наїрит)	Хлоропрен $CH_2 = C - CH = CH_2$ Cl	
Бутилкаучук	Ізопрен $CH_2 = C - CH = CH_2$ CH_3	Ізобутилен $CY_2 = C - (CH_3)_2$
Силіконовий (СКТ)	Силіційорганічна сполука R $HO - Si - OH$ R	

6.6.4 Покриття мастилами та пастами

Захисні мастила і пасти мають ряд переваг перед іншими покриттями. Їх легко наносити на поверхню виробів або видаляти з неї, вони небагато коштують. Застосовують ці покриття для захисту металевих виробів при зберіганні в закритих приміщеннях і на відкритих майданчиках, а деякі мастила – й у вологій атмосфері, що містить CO_2 , SO_2 та інші гази.

Механізм захисної дії мастил полягає в створенні на поверхні виробу тонкого захисного шару, що перешкоджає проникненню агресивного середовища до поверхні металу.

Рідкі мастила виготовляють з мінеральних масел (авіаційного, трансформаторного, машинного та інших) з введенням до їх складу інших сполук (парафіну, мила, жирних кислот, натрій нітрату (III) тощо). Наприклад, мастило ДО-17 містить дев'ять компонентів, кожний з яких виконує певну функцію.

Захисні паст виготовляють із суспензій мінерального воску (церезину), парафіну, каучуку, поліізобутилену в уайт-спириті та наносять на вироби тампоном або розпиленням. Для захисту поверхні виробу від перегною до складу паст вводять фунгіциди.

6.7 Зниження агресивності середовища

Такий спосіб захисту доцільно застосовувати для металоконструкцій, що контактують з обмеженим обсягом корозійного середовища, яке має відносно сталій склад. При цьому мету досягають шляхом зниження концентрації агресивного компонента або додавання до середовища речовин, що суттєво зменшують швидкість корозії.

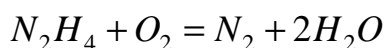
6.7.1 Видалення корозійно-активних агентів

Кисень та інші окисники, присутні в агресивному середовищі, виконують роль деполяризаторів катодної реакції, тому їх вміст впливає на швидкість корозії. При корозії з кисневою деполяризацією агресивність середовища можна зменшити видаленням кисню, тобто *деаерацією* за рахунок:

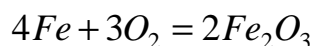
- обробки середовища хімічними реагентами (відновниками), що необоротно зв'язують кисень, наприклад, натрій сульфат (IV):



або гідразин:



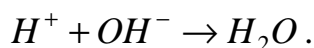
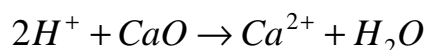
- фільтрування води через речовини, що здатні окиснюватись киснем, наприклад, органічні сполуки, гарячі залізні стружки:



- використання фізичних методів – термообробки (кип'ятіння) або барботажу інертних газів, вакуумування.

Зазначені способи, незважаючи на їх трудомісткість, широко застосовують для підготовки води на атомних і теплових електростанціях, для зниження концентрації кисню до 0,05...0,1 мг/л залежно від матеріалу конструкцій та допустимої швидкості корозії.

У кислих середовищах, у яких зростає імовірність корозії з водневою деполаризацією, зменшення концентрації гідроген-іонів досягають їх нейтралізацією додаванням негашеного вапна або лугів:



Важливою складовою будь-якого середовища, що значною мірою зумовлює його технологічні властивості та корозивність, є карбон діоксид, який при розчиненні утворює слабку кислоту $CO_2 \cdot H_2O$ й аніони HCO_3^- і HCO_3^{2-} . Видалення CO_2 здійснюють барботаж вільного від нього повітря, що створює градієнт парціального тиску, вакуумування, термічні дегазатори з використанням перегрітої пари або хімічну нейтралізацію.

Крім того, з води видаляють солі її дистиляцією або пропусканням через іонообмінні мембрани та смоли, де аніони, що входять до її складу, заміщуються на іони OH^- , а катіони – на H^+ . Знесолена вода повинна мати питомий електричний опір, більший 10^5 Ом·м. Така вода використовується в охолоджувальних системах прискорювачів, в електровакуумних пристроях при виробництві напівпровідникових матеріалів.

6.7.2 Інгібітори корозії

Найбільш поширений спосіб захисту від корозії шляхом додавання до складу агресивного середовища речовин, що знижують швидкість або повністю виключають корозійний процес, не змінюючи суттєво концентрацію корозивних реагентів, називають *інгібіруванням*, а хімічні сполуки, що вводять з цією метою до складу середовища у достатній кількості, – *інгібіторами корозії*.

Концентрація інгібіторів залежить від складу і властивостей середовища, його температури та інших чинників, але не повинна бути значною. Ефективність дії інгібітора характеризують *ступенем захисту Z (%)* і *коефіцієнтом гальмування у (інгібіторним ефектом)*, які визначають так:

$$Z = [(k_0 - k_1) / k_0] \cdot 100; \quad (6.2)$$

$$\gamma = k_0 / k_1, \quad (6.3)$$

де k_0 і k_1 - показники швидкості корозії у середовищі без інгібітора та в його присутності відповідно.

Захисна концентрація інгібітора – це та мінімальна межа, досягнення якої забезпечує гальмування корозійного процесу. Приклади захисних концентрацій деяких неорганічних інгібіторів наведено у таблиці 6.7.

Таблиця 6.7 – Захисні концентрації (c_3) неорганічних інгібіторів корозії вуглецевої сталі у розчині Na_2SO_4 з концентрацією 0,05 моль/л

Інгібітор	c_3 , моль/л	Інгібітор	c_3 , моль/л
Na_2CrO_4	0,062	Na_2CO_3	0,075
$K_2Cr_2O_7$	0,068	$NaHCO_3$	0,357
Na_2MoO_4	0,068	Na_3PO_4	0,026
$NaVO_3$	0,245	Na_2HPO_4	0,055
$KMnO_4$	0,126	NaH_2PO_4	Не захищає
$NaNO_2$	0,145	Na_2SiO_3	0,021
$NaOH$	0,125	C_6H_5COONa	0,210

Інгібітори за хімічних складом поділяють на *неорганічні* та *органічні*, а за природою – на *іонні*, що дисоціюють у розчинах з утворенням відповідних іонів (наприклад, катіонний – катапін, аніонний – тіосечовина), та *молекулярні* (уротропін), які не розпадаються на іони.

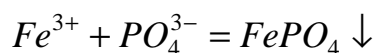
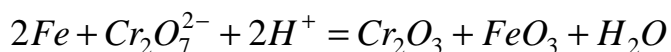
За механізмом захисної дії інгібітори поділяють на *катодні*, *анодні* та *катодно-анодні*, або *змішаної дії*. Механізм дії інгібіторів полягає в їх адсорбції на поверхні металу за рахунок сил електростатичної (іони або полярні молекули), специфічної (поверхнево-активні та молекулярні речовини), хімічної (за рахунок утворення валентних зв'язків) взаємодії, або при одночасному впливі різних сил. При цьому інгібітори або утворюють плівку на поверхні металу, яка ізолює останній від середовища, виявляючи *блокуючий ефект*, або змінюють будову ПЕШ і, як наслідок, кінетику електродних реакцій, – *енергетичний ефект*, або здійснюють водночас блокуючий і енергетичний ефекти.

Катодні інгібітори – речовини, що гальмують окремі стадії катодного процесу. Так, продукти катодної реакції (зокрема гідроксид-іони) можуть зменшувати швидкість руйнування металу за рахунок утворення на його поверхні важкорозчинних плівок гідроксидів особливо у нейтральних та слаболужних середовищах. При додаванні катіонів металів, схильних до утворення таких сполук (іонів цинку та кальцію), на поверхні металу швидко формується шар гідроксидів, які заважають доступу кисню. Наприклад, при введенні в середовище цинк хлориду або сульфату швидкість корозії значно знижується внаслідок утворення нерозчинного цинк гідроксиду, що осаджується на поверхні металу та перешкоджає його контакту з компонентами середовища. У присутності органічних речовин (наприклад, амінів) на поверхні металу утворюються адсорбційні або фазові плівки, які ускладнюють або припиняють доступ кисню і зменшують поверхню катодних ділянок. Для гальмування катодної реакції використовують також речовини, що хімічно зв'язують деполяризатор, наприклад, Na_2SO_3 (див. реакцію 6.1), який не відносять до інгібіторів корозії.

Для гальмування процесів корозії з водневою деполяризацією застосовують інгібітори, які здатні підвищувати перенапругу виділення водню (наприклад, $Bi_2(SO_4)_3$, As_2O_3).

Анодні інгібітори – речовини, що гальмують процес іонізації металу за рахунок:

- утворення за їх участю (біхромати, хромати, фосфати) на поверхні металу тонких (~ 0,01 мкм), найчастіше оксидних, плівок, що перешкоджають переходу іонів металу до розчину:



- підвищення потенціалу металу та переходу його до пасивного стану, наприклад, у присутності інгібіторів-окисників (нітратів (III)) потенціал заліза зростає на 0,7 В, завдяки чому метал пасивується;

- адсорбції деяких органічних речовин на активних ділянках поверхні металу, що може призводити до підвищення енергії іонізації або зменшення площі анодної реакції.

Анодні інгібітори відносять до небезпечних, оскільки при їх недостатній концентрації метал може не перейти до пасивного стану, особливо в присутності іонів-активаторів, і тоді швидкість корозії зростає.

Катодно-анодні інгібітори (наприклад, KI, KВt у розчинах кислот) гальмують водночас анодний і катодний процеси за рахунок утворення на поверхні металу адсорбційного шару без зміни механізму розчинення металу.

Механізм дії та тип інгібітора можна визначити з аналізу діаграм Еванса (див. рис. 4.8). Якщо при застосуванні інгібітора гальмується переважно катодна реакція, то нахил катодної гілки *I-E* залежності збільшується (зростає поляризаційний опір), а потенціал корозії зсувається у від'ємному напрямку. Якщо до розчину додано анодний інгібітор, зростає нахил анодної гілки *I-E* залежності, а потенціал корозії стає більш позитивним. Катодно-анодний інгібітор майже не зсуває потенціал корозії, але швидкість її знижується внаслідок зростання опору обох реакцій.

Органічні інгібітори (високомолекулярні спирти, аміни, амідни) знижують швидкість корозії апаратури у кислих середовищах за рахунок адсорбції на поверхні металу й уповільнення розряду гідроген-іонів. Оскільки ці інгібітори ад-

сорбуються тільки поверхнею металу, а не продуктами корозії, їх використовують при очищенні виробів з металів і сплавів від оксидів, іржі, окалини, які розчиняються при кислотному травлінні без помітного руйнування металу (видалення накипу з котельних установок та іншого теплоенергетичного обладнання, травління залізних труб, для захисту від корозії холодильних установок, електролізерів, цистерн, резервуарів та іншого обладнання).

Для протикорозійного захисту виробів з металів і сплавів, що експлуатуються на повітрі, застосовують інгібітори атмосферної корозії (*контактні* та *леткі*). *Контактні* інгібітори – натрій нітрат (III) і бензоат – захищають чорні метали, хром, нікель, цинк, а гексаметилендіамін хромат – чорні та кольорові метали. Такі інгібітори використовують для консервації деталей і вузлів обладнання та механізмів шляхом нанесення на деталі або введенням до складу масел і мастил.

Леткі інгібітори – дициклогексиламін нітрат (III), циклогексиламін карбонат та інші – захищають від корозії вироби з чавуну, сталі, нікелю, хрому, алюмінію, фосфатовані та окисдовані метали. Їх можна використовувати у вигляді порошку або наносити на пакувальний папір, картон, тканини зі спиртового розчину.

6.8 Електрохімічний захист

Швидкість корозії металу значною мірою залежить від електродного потенціалу, тому якщо зсунути його в негативному напрямку до зони „імунітету” на діаграмі Пурбе (див. рис. 4.13, зона I або III), то метал стає термодинамічно стійким. При позитивних значеннях потенціалу метал можна перевести до пасивного стану, і його корозійне руйнування також практично припиниться (зона III на рис. 4.13). Тому електрохімічний захист полягає в катодній або анодній поляризації металевої конструкції від джерела постійного струму або короткозамкненого електрода-протектора. Залежно від типу поляризації електрохімічний захист поділяють на *катодний* та *анодний*.

6.8.1 Катодний захист

Катодний захист здійснюють підключенням металоконструкції до негативного полюсу джерела постійного струму (*захист зовнішнім струмом*) або до металу з більш негативним потенціалом (*протекторний захист*). У цих умовах метал, що захищають, відіграє роль катода, і на його поверхні перебігає процес відновлення деполяризатора, а електрони, потрібні для цього, надходять від зовнішнього джерела. При катодному захисті зовнішнім струмом (рис. 6.10) позитивний полюс джерела приєднують до допоміжного електрода (анода-заземлювача), який виготовляють з нерозчинних матеріалів (графіт, магнетит, феросиліцид) або розчинного металевого брухту. Останній періодично потрібно відновлювати, оскільки він окислюється і руйнується. Потенціал захищуваного металу вимірюють відносно електрода порівняння (у водних розчинах для цього здебільшого використовують аргентумхлоридний електрод: $E^0 = 0,201$ В, а у ґрунті - купрумсульфатний: $E^0 = 0,32$ В).

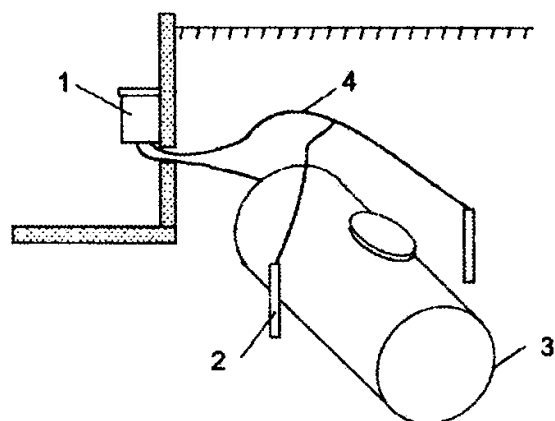


Рис. 6.10 – Схема катодного захисту зовнішнім струмом:
1 – джерело постійного струму;
2 – аноди-заземлювачі; 3 – об'єкт захисту; 4 – електричні контакти

Значення захисного потенціалу (табл. 6.8) є вирішальним для процесу катодного захисту, оскільки для амфотерних металів (свинець, алюміній) при більш негативних потенціалах виникає небезпека утворення розчинних комплексних сполук у присутності гідроксид-іонів, які утворюються при відновленні кисню в катодній реакції.

Таблиця 6.8 – Потенціали захисту металів у ґрунті та воді відносно купрумсульфатного електрода

Метал	Потенціал, В
Залізо та сталь	-0,85
Свинець	-1,2...-0,6
Алюміній	-1,2...-0,9
Мідь	-0,2

Для інших технічних металів, особливо при корозії з водневою деполяризацією, можливе інтенсивне виділення водню, що загрожує наводнюванням та погіршенням, внаслідок цього, механічних властивостей металу (підвищенням небезпеки міжкристалітної корозії). Тому для кожного металу потрібно підтримувати інтервал захисних потенціалів за рахунок поляризації струмом, густина якого залежить від складу корозійного середовища (табл. 6.9) та стану (ступеня шорсткості) поверхні.

Катодний захист застосовують для металевих виробів, що знаходяться у ґрунті (підземні водо-, нафто- та газопроводи; телефонні кабелі; сталеві сваї; сховища нафти та паливних матеріалів) і морській воді, а також для апаратури хімічних та інших підприємств (холодильники, конденсатори, теплообмінники тощо). Інколи його використовують разом з органічними покриттями, тоді густину струму знижують, оскільки захисний потенціал необхідно підтримувати тільки в місцях дефектів покриття. Наприклад, при використанні бітумних покриттів густина катодного струму становить лише 0,1-1 мА/м², а епоксидних та поліетиленових – всього 0,01...0,1 мА/м². Але в цих умовах слід застосовувати покриття, стійкі до залуження середовища та міцно зчеплені з основою, бо при перезахисті можливе виділення водню та відшарування покриття.

Таблиця 6.9 – Густина катодного струму для захисту сталі від корозії

Тип середовища	Густина струму, А/м ²
Ґрунт	0,01...0,5
Прісна вода	0,02...0,05
Морська вода	0,05...0,15
Морська вода проточна	0,15...0,30
Сульфатна кислота (гаряча)	400

Кількісними характеристиками катодного захисту є *захисний ефект*

$$Z = \frac{k_m^0 - k_m^1}{k_m^0} \cdot 100\%, \quad (6.4)$$

де k_m^0 і k_m^1 – масові показники корозії металу за відсутності захисту та при його використанні відповідно;

та коефіцієнт захисної дії k_3 , який характеризує зменшення корозійних втрат на одиницю значення захисного струму:

$$k_3 = \frac{\Delta m_0 - \Delta m_1}{j_k}, \quad (6.5)$$

де Δm_0 і Δm_1 – втрата маси металу, г, без захисту та з його застосуванням відповідно; j_k – густина катодного струму, А/м².

6.8.2 Протекторний захист

Протекторний захист здійснюють підключенням захищуваного об'єкта безпосередньо до анодного протектора, внаслідок чого створюється гальванічний елемент (рис. 6.11). Електрони, що вивільняються при іонізації протектора, переміщуються до катода, на поверхні якого за їх участю перебігає реакція відновлення деполяризатора. Протектори виготовляють з металів, що мають негативні електродні потенціали і не схильні до пасивації, наприклад, магнію, цинку та їх сплавів. Протектор працює ефективно, якщо перехідний опір між ним і корозійним середовищем малий. Для додаткового запобігання пасивації аноди розміщують у шихті (суміші глини та натрій і кальцій сульфатів) з додаванням хлорид-іонів, які забезпечують стабільний струм в елементі.

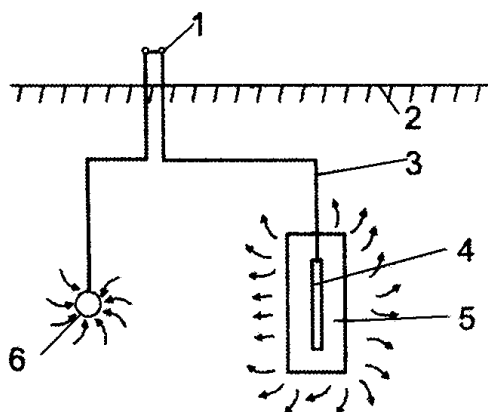


Рис. 6.11 – Схема протекторного захисту:

- 1 – комутатор;
- 2 – рівень ґрунту;
- 3 – ізолюваний дрот;
- 4 – анодний протектор;
- 5 – засипка шихтою;
- 6 – об'єкт захисту

наявності захисних покриттів на поверхні металу, складу ґрунту, блукаючих струмів і становить 1...70 м. Використання протекторного захисту є ефективним

Умови використання протекторного захисту залежать від багатьох чинників. Велике значення має співвідношення розмірів анодів та захищуваного об'єкта (площа протектора повинна становити 0,2...0,5% від площі конструкції), а також їх взаємне розташування (необхідна рівномірна вертикальна закладка протекторів). Зона дії протекторного захисту залежить від

для підземних споруд, які експлуатують у ґрунтах з питомим електричним опором не більше 50 Ом·м, якщо:

- блукаючі струми відсутні або малі та не викликають підвищення потенціалу металу більш ніж на 0,1 В;
- захисний струм не перевищує 10 мА/м².

Ефективність протекторного захисту оцінюють показниками:

■ *теоретичною струмовіддачею* протектора – величиною, зворотною до його електрохімічного еквіваленту:

$$k_T = \frac{zF}{M}, \quad (6.5)$$

де z – число електронів, що вивільняються при окисненні протектора, M – атомна маса металу протектора, г/моль;

■ *практичною струмовіддачею*:

$$k_{np} = \frac{It}{\Delta m_{np}}, \quad (6.6)$$

де I – струм, що протікає при роботі протектора (захисний струм), А; t – тривалість роботи, с; Δm_{np} – втрата маси протектора, г;

■ *коефіцієнтом корисної дії протектора (ККД)*:

$$ККД = \frac{k^{np}}{k^{\tau}} \cdot 100\% ; \quad (6.7)$$

■ *захисним ефектом Z* (6.4) та *коефіцієнтом захисної дії k_3* (6.5).

Досвід практичного застосування протекторного захисту свідчить, що його використання є доцільним та ефективним для таких об'єктів: резервуарів та трубопроводів рідких газів, зв'язаних з металевими комунікаціями; ділянок сталевих трубопроводів; міських кабелів зв'язку, електричних силових кабелів з металевою оболонкою без захисних покриттів; підземних резервуарів та ємностей, сталевих свай; підводних частин кораблів, особливо поблизу ходового гвинта, який виготовляють з мідних сплавів, що зумовлює небезпеку контактної корозії сталевих частин корпусу; внутрішніх поверхонь нафтових танкерів

при їх заповненні морською водою (баластом), нафтових та бензинових цистерн, цистерн для гарячої води, кожухів конденсаторів.

Ефективність катодного захисту зростає, якщо його використовувати разом із захисними органічними покриттями.

6.8.3 Анодний захист

Анодний захист застосовують тільки для металів і сплавів, здатних переходити у пасивний стан, та здійснюють підключенням об'єкта до позитивного полюсу джерела постійного струму (рис. 4.13) або до металу з більш позитивним потенціалом (катодного протектора). При цьому потенціал металу, який захищають, має зсуватися у бік стійкого пасивного стану (див. рис. 4.13, зона III). Необхідними елементами анодного захисту є катод-заземлювач, електрод порівняння, джерело струму та пристрій регулювання потенціалу.

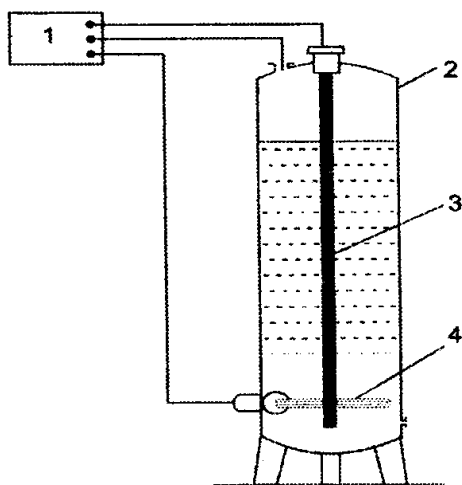


Рис. 6.12 – Схема анодного захисту:

- 1 – джерело струму (регулятор потенціалу);
- 2 – об'єкт захисту; 3 – катод;
- 4 – електрод порівняння

Католи-заземлювачі повинні и високу стійкість у корозійному середовищі, тому вибір їх матеріалу залежить від складу останнього. Окрім платини, застосовують хромонікелеві сталі (для кислот), кремнистий чавун (для розчинів неорганічних солей, сульфатної кислота), нікель (для лужних середовищ), латунь, молібден, феросиліцій, манган діоксид, магнетит, плюмбум діоксид. Кількість катодів, їх розміри та відстань від поверхні конструкції

мають забезпечувати рівномірний розподіл анодного струму. При організації анодного захисту враховують такі загальні принципи:

- співвідношення площі поверхні, що захищають, та катода становить $10^3 \dots 10^4$;

- метал що захищають повинен мати зону стійкого пасивного стану, більшу за 50 мВ;
- через поверхню конструкції електричний струм має перетікати вільно, що гарантує його доступ до кожного елемента конструкції, який контактує з агресивним середовищем;
- середовище повинно мати сталий склад та високу електропровідність.

Ефективність анодного захисту оцінюють *коефіцієнтом захисту* K_3 :

$$K_3 = \frac{j_{кор}}{j_{нас}}, \quad (6.9)$$

де $j_{кор}$ – густина струму корозії металу без захисту; $j_{нас}$ – густина струму у стані повної пасивності.

Анодний захист використовують для зниження загальної корозії, але при правильному виборі інтервалу захисних потенціалів можна запобігати і деяким місцевим видам корозії: селективній корозії фериту, міжкристалітній корозії та корозійному розтріскуванню сталі 2Х12Н9Т, пітінговій – 1Х18Н9Т та ін.

Анодний захист застосовують у таких випадках: для вуглецевих сталей у середовищі рідких мінеральних добрив; для автоклавів з вуглецевої сталі при лужній варці целюлози; вуглецевих та легованих сталей у концентрованих сульфатній кислоті; титану, цирконію при роботі в сильно агресивних середовищах. Його використовують також з метою зниження забруднень агресивного середовища продуктами корозії.

Основним недоліком анодного захисту є значна вартість устаткування і необхідність безвідмовної роботи складної контрольно-вимірювальної апаратури для підтримки захисного потенціалу у досить вузькому інтервалі, аби знизити імовірність пітінгоутворення або перепасивації.

РОЗДІЛ 7

КОРОЗІЯ В УМОВАХ ЕКСПЛУАТАЦІЇ

7.1 Атмосферна корозія

Атмосферною називають корозію металів у повітрі при температурі навколишнього середовища. Вона є одним з найбільш поширених видів корозійного руйнування, оскільки приблизно 80% усіх металевих конструкцій експлуатуються саме в атмосферних умовах. Основним фактором, що зумовлює механізм та швидкість атмосферної корозії, є зволоженість поверхні металу, тому за її ступенем виділяють:

- *суху атмосферну корозію*, що розвивається при відносній вологості повітря, нижчій за 60 %, коли на поверхні металу відсутня плівка вологи і руйнування відбувається повільно;

- *волога атмосферна корозія* виникає внаслідок капілярної, адсорбційної або хімічної конденсації води на поверхні металу, коли відносна вологість повітря є нижчою за 100 %. *Капілярна конденсація* зумовлена рухом рідини у капілярних структурах і залежить від мікрорельєфу поверхні та збільшується із зростанням її поруватості та шорхуватості. *Адсорбційна конденсація* полягає в утворенні надзвичайно тонкого шару молекул води, зв'язаних адсорбційними силами з металом. При відносній вологості повітря, нижчій за 100 %, може конденсуватися декілька десятків молекулярних шарів вологи. *Хімічна конденсація* зумовлена гігроскопічністю продуктів корозії та інших хімічних сполук на поверхні металу;

- *мокра атмосферна корозія* спостерігається при безпосередньому впливі дощу, снігу, мряки, а також при краплинній конденсації вологи на поверхні металів при відносній вологості повітря 100%.

Механізм атмосферної корозії залежить від товщини шару електроліту на поверхні металу. Якщо товщина плівки електроліту є меншою за 10 нм, спостерігається суха корозія, що відбувається за хімічним механізмом. При товщині

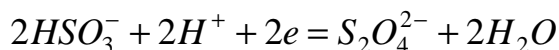
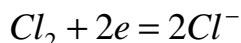
плівки до 0,1 мкм (волога) і понад 10 мкм (мокра) корозія проходить за електрохімічним механізмом з кисневою деполяризацією.

Особливістю атмосферної корозії є вільний доступ кисню до поверхні металу завдяки незначній товщині шару електроліту та конвективному перемішуванню. Тому навіть у кислому середовищі домінує корозія з кисневою деполяризацією, що полегшує перехід деяких металів до пасивного стану.

На швидкість атмосферної корозії впливають такі чинники: вологість повітря, наявність домішок, характер атмосфери та географічні особливості, природа металу, температура середовища.

Для більшості металів зростання швидкості корозії при підвищенні відносної вологості повітря відбувається стрибкоподібно (рис. 7.1). Значення відносної вологості, при якій швидкість корозії є максимальною, називають *критичною відносною вологістю* (КВВ). КВВ залежить від природи металу (наприклад, для міді КВВ становить 80%, а для заліза – 70 %), забруднення його поверхні продуктами корозії та наявності у складі атмосфери іонів-депасиваторів.

Корозійна агресивність атмосфери зумовлена температурою, присутністю кислотоутворюючих газів (SO_2 , CO_2 , NO_x), аміаку, хлору, хлоридів (рис. 7.2). При розчиненні зазначених газів підвищується електропровідність плівки вологи на поверхні металу та гігроскопічність продуктів корозії. Крім того, деякі гази беруть участь у комплексоутворенні (наприклад, аміак), а деякі є деполяризаторами:



тому в їх присутності швидкість корозії завжди зростає.

При підвищенні температури повітря кількість вологи на поверхні металу зменшується і швидкість корозії падає, а при зниженні температури прискорюються конденсація вологи і швидкість руйнування.

Негативний вплив забруднення атмосфери твердими частинками зумовлений тим, що вони можуть містити корозійно-активні компоненти (хлориди або сульфати натрію), підвищувати гігроскопічність та електропровідність се-

редовища, адсорбувати різні гази та вологу (частинки вугілля) або полегшувати капілярну конденсацію (пісок). Тому найбільш агресивними є забруднені індустріальні та приморські атмосфери, а найменш агресивними – чисті (сільські) та сухі континентальні. небезпека атмосферної корозії зростає зі збільшенням часу зволоження поверхні металу, що залежить від кліматичних районів. Для врахування тривалості перебування вологи на поверхні протягом року та прогнозування імовірності корозії застосовують поняття *географічного фактора*, вплив якого оцінюють як

$$t_c = t_1 + t_2 + t_3 + t_4 + t_5,$$

де t_c – тривалість перебування вологи на поверхні; t_1 – тривалість дощу; t_2 – тривалість туману; t_3 – період випадіння роси; t_4 – період висихання опадів; t_5 – відлига в зимовий період.



Рис. 7.1 – Вплив відносної вологості повітря на швидкість корозії сталі

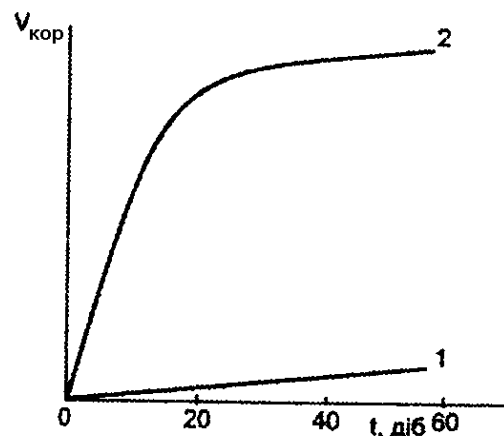


Рис. 7.2 – Вплив забруднення повітря сульфур діоксидом на швидкість корозії сталі при відносній вологості повітря 90%:
1 – чисте повітря; 2 – повітря із вмістом 0,01% SO_2

Наприклад, для Прибалтики t_c складає 3250 год/рік (найбільш небезпечний район у колишньому СРСР), а для Середньої Азії – 750 год/рік (найменш небезпечний район).

Плівки продуктів корозії, що утворюються на поверхні металу, залежно від його природи, більшою (свинець, алюміній, олово, мідь) або меншою (залізо, нікель, цинк) мірою здатні гальмувати атмосферну корозію.

7.2 Підземна корозія

Підземна корозія металів – електрохімічна за механізмом, відбувається у ґрунтах. Найбільш характерним катодним процесом підземної корозії є відновлення кисню, а в сильноокислих ґрунтах ($\text{pH} < 3$) – відновлення гідроген-іонів. Підземна корозія уражує нафто-, газо- та водопроводи, заглиблені ємності, а також сваї, канали зв'язків та інші підземні споруди, внаслідок чого щорічно понад 3% їх буває виведено з експлуатації. Особливо сильне руйнування спостерігається у зонах дії блукаючих струмів.

Ґрунт – це неоднорідна капілярна система, пори якої заповнені вологою та повітрям, тому її можна вважати твердим електролітом. Особливістю такої системи є практично повна відсутність механічного перемішування та конвекції твердої основи ґрунту. Підземній корозії притаманний локальний характер пошкоджень (пітінговий або виразковий) внаслідок нерівномірного доступу компонентів середовища до поверхні конструкцій – різна аерація (пари диференціальної аерації) або неоднаковий склад ґрунту на сусідніх ділянках, через що зони анодної та катодної реакцій можуть бути значно віддалені одна від одної.

Інтенсивність руйнування визначається, в першу чергу, *корозійною агресивністю ґрунту*, тобто здатністю його компонентів до фізико-хімічної взаємодії з металом, яка залежить від його поруватості, структури та гранулометричного складу, електропровідності, вологості, сольового складу і кислотності, присутності мікроорганізмів.

Поруватість ґрунту визначається сумарною площею поверхні пор та проміжків між частинками твердої фази. З її зростанням полегшується доступ деполяризатора та інших компонентів середовища до поверхні металу, розподіл їх стає більш рівномірним, а отже швидкість корозії знижується. Поруватість ґрунту залежить від розміру (діаметру) частинок, з яких він складається, тому розрізняють: гравій (діаметр частинок становить 2...20 мм); пісок (0,25...2 мм); глину (менше 0,1 мм). Чим вищою є дисперсність ґрунту (табл. 7.1), тим нижчою буде його поруватість, отже, піски є менш корозійно агресивними порівняно з глинами.

Таблиця 7.1 – Порівняльна характеристика ґрунтів

Ґрунт	Дисперсність	Питома площа поверхні пор, м ² /м ³
Глина	Колоїднодисперсна	4000
Тонкий пісок	Тонкодисперсна	4000...100
Грубий пісок	Середньодисперсна	100...10
Гравій, щебінь	Грубодисперсна	менше 10

Ґрунтам притаманна *іонна провідність*, зумовлена розчиненням та дисоціацією солей (табл. 7.2), тому електропровідність ґрунтів залежить від їх вологості, концентрації солей, температури, ступеня дисперсності ґрунту та наявності в ньому повітря. Питомий електричний опір ґрунтів κ знаходиться в інтервалі 0,1...30 МОм·м, причому експериментально доведено, що при

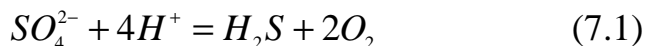
- $\kappa < 0,2$ МОм·м корозійна агресивність ґрунтів дуже висока;
- $\kappa = 0,2...0,5$ МОм·м – висока;
- $\kappa = 0,5...1,0$ МОм·м – середня;
- коли κ перевищує 1,0 МОм·м корозивність ґрунтів стає незначною.

Таблиця 7.2 – Типовий склад ґрунтових розчинів, ммоль/л

Ґрунт	рН	Катіони						Аніони				
		Ca^{2+}	Mg^{2+}	K^+	Na^+	NH_4^+	Разом	NO_3^-	Cl^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-	Разом
Кислий	4,2	0,5	0,7	0,4	0,4	-	6,2	3,8	0,2	0,4	-	4,4
Супісь	7,2	10,5	0,6	0,7	1,8	0,4	14,0	15,6	2,2	3,5	1,1	22,4
Засолений	8,3	21,7	24,0	9,6	21,7	-	77,8	31,2	20,1	28,2	7,2	86,7

Вологість ґрунтів зумовлює електрохімічний механізм корозійних процесів, полегшує перебіг анодної реакції та одночасно знижує електричний опір. У певних інтервалах підвищення вологості викликає зростання швидкості руйнування, але по мірі заповнення пор водою гальмується процес доставки деполаризатора і знижується швидкість катодної реакції та корозійного процесу в цілому.

Ґрунти містять мікроорганізми, серед яких є такі, що впливають на перебіг корозійних процесів, оскільки спроможні змінювати склад середовища. Наприклад, сульфат-редуючі бактерії, які містяться у мулистих, глинистих та болотистих ґрунтах, відновлюють сульфати:



При цьому утворюється деполяризатор та підвищується небезпека гідроген-сульфідної корозії. У загальному випадку в присутності таких бактерій швидкість руйнування зростає у 20 разів.

Електрокорозія – це електрохімічна корозія у ґрунтах під дією *блукуючих струмів*, що виникають внаслідок витoku постійного струму, яким живиться електротранспорт та ін. Металеві магістралі (трубопроводи, кабелі), що знаходяться у ґрунті, стають частиною паралельного електричного кола, причому місце входу струму стає катодною зоною, на якій відбувається відновлення гідроген-іонів і залуження ґрунту, а ділянки виходу – анодною зоною, де проходить посилене розчинення металу. Боротьбу з цією корозією ведуть шляхом застосування комплексу захисних заходів: здійснюють електродренаж, тобто відведення струму від анодної зони трубопроводу за допомогою металевих провідників; застосовують ізоляцію небезпечних місць металоконструкцій; збільшують електричний опір на стиках.

7.3 Морська корозія

Корозія у морській воді та атмосфері (*морська корозія*) відбувається за електрохімічним механізмом з кисневою деполяризацією на деталях морських судів, портових споруд, нафтопромислів та інших металевих конструкцій. До особливостей морської корозії слід віднести високу агресивність морського середовища і повітря, обумовлені як дією хімічних факторів (іонним складом води та розчиненими газами), так і наявністю додаткового впливу механічних факторів (ерозія та кавітація), а також біологічного фактора (обростання підводних частин рослинними та мікроорганізмами). Морська вода є складним розчином, загальний вміст компонентів якого називають *солоністю* (S) і вимірюють у

промiле (‰), що відповідає розчинності твердої фази (у грамах) у 1000 г води. Середній іонний склад води океанів та найближчих до України внутрішніх морів наведено у таблиці 7.3.

Таблиця 7.3 – Іонний склад (%) води океанів та деяких внутрішніх морів

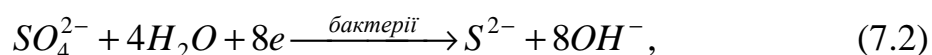
Іони	Океани	Моря			
		Чорне	Азовське	Каспійське	Балтійське
Ka^{+}	10,71	5,32	3,81	3,18	1,97
K^{+}	0,39	0,21	0,11	0,09	0,07
Ca^{2+}	0,45	0,25	0,18	0,35	0,09
Mg^{2+}	1,32	0,65	0,47	0,73	0,25
Cl^{-}	19,43	9,63	6,82	5,35	3,56
Br^{-}	0,07	0,03	0,02	0,01	-
SO_4^{2-}	2,69	1,30	1,00	3,01	0,50
HCO_3^{-}	0,98	-	1,14	0,11	0,09
CO_3^{2-}	0,01	0,08	-	-	-
$S, \text{‰}$	35,06	17,47	12,56	12,82	6,53

Наявність у складі такого середовища хлорид-, бромид-, йодид-іонів (загальна солоність 1...4 ‰) та гідрогенсульфіду (на великій глибині) перешкоджає пасивації металу, а висока електропровідність морської води створює умови, сприятливі для перебігу корозії (особливо контактної). Швидкість руху води впливає на доставку кисню до поверхні металу, а тому і на його руйнування (див. рис. 7.17). У зоні періодичного змочування поверхні (0,4...1 м над рівнем моря) виникає посилена корозія, зумовлена полегшенням доступу кисню – *корозія по ватерлінії* (див. рис. 7.14). Обростання металевих конструкцій мікроорганізмами прискорює руйнування захисних плівок і стимулює щільову та нерівномірну корозію. Мікроорганізми, які під час життєдіяльності спроможні утворювати кисень, посилюють корозійне руйнування металу.

Захист від морської корозії здійснюють за допомогою лакофарбових і металевих (наприклад, цинкових заштовшки 150...200 мкм) покриттів. Широко використовують електрохімічні способи захисту.

7.4 Біологічна корозія

Біокорозія є наслідком ферментативних, хімічних або електрохімічних реакцій і викликається життєдіяльністю різноманітних мікроорганізмів, що використовують метали як живильне середовище або виділяють агресивні продукти. Внаслідок метаболізму біологічного середовища утворюються метанова та станова, нітритна та нітратна кислоти (денітрифікуючі бактерії), відбувається відновлення сульфат-іонів до сульфідів, або гідрогенсульфіду за реакцією



Найбільш небезпечними є *анаеробні* (що розвиваються за відсутності кисню) сульфат-відновлюючі бактерії (реакція (7.2) – результат їх дії), оскільки в присутності гідрогенсульфіду швидкість корозії кольорових та чорних металів зростає. Зокрема, це відбувається через те, що сульфідні плівки, синтезовані бактеріями, можуть відігравати роль ефективних катодних ділянок.

Метаболізм *аеробних* бактерій проходить тільки в присутності кисню: вони окиснюють сірку до сульфатної кислоти, концентрація якої в окремих місцях може досягати 10%:



Залізобактерії поглинають ферум-іони і виділяють нерозчинні сполуки при $pH = 4$. Оскільки нерозчинні продукти розподіляються по поверхні металу нерівномірно, виникає електрохімічна гетерогенність поверхні, яка підсилює корозію.

Іншим аспектом присутності біофактора є біологічне обростання і так зване біологічне засмічення об'єктів, які можуть призводити до погіршення властивостей або відмови технічних систем, зокрема, за рахунок забивання (закупорювання) фільтрів, трубопроводів, теплообмінної апаратури тощо.

7.5 Радіаційна корозія

Радіаційна корозія металів відбувається під одночасним впливом радіоактивного опромінення та корозійного середовища. Опромінення переважно підвищує швидкість корозії металів, хоча відомі випадки його захисної дії.

Вплив опромінення на систему „метал/корозійне середовище” є багатofакторним і в межах системного підходу (див. рис. 7.1) може бути апроксимований зміною властивостей металу, середовища та міжфазової межі.

Дія опромінення на водні розчини як корозійне середовище (радіоліз води) призводить до утворення значної кількості різноманітних за складом іонів (H_2O^+), збуджених молекул (H_2O^*), радикалів (OH , H , HO_2), пероксидів (H_2O_2), гідратованих електронів (e_{eq}) та інших частинок, що суттєво змінює склад, хімічний потенціал та реакційну агресивність середовища. Продукти радіолізу є досить активними, легше реагують з частинками середовища і вступають у взаємодію з оточенням, що прискорює катодні реакції корозії як за рахунок зниження енергетичного бар'єра, так і внаслідок участі більш ефективних деполяризаторів.

Взаємодію опромінення з твердим тілом зводять до трьох первинних процесів: збудження електронної та ядерної підсистем, ядерні реакції та зсув атомів з початкових рівноважних положень. Збудження електронної та ядерної підсистем відіграє особливу роль у створенні радіаційних дефектів у іонних кристалах і напівпровідниках, тоді як метали після зазначеного збудження без будь-яких наслідків швидко повертаються до рівноважного стану. При ядерних реакціях в опроміненому матеріалі утворюються атоми домішок-трансмутантів, що змінюють хімічний склад, а також атоми гелію і гідрогену, які призводять до виникнення крихкості та радіаційної поруватості.

Вплив опромінення на метал полягає у порушенні структури його кристалічних ґраток при пружних зіткненнях опромінених частинок з ядрами атомів металу. Це призводить до утворення численних дефектів (вакансій, дислокацій, пустотілих каналів, атомів впровадження), які змінюють фізико-хімічні та фізико-механічні властивості металу – механічний, електричний та хімічний опір,

швидкість фазових перетворень, проникність і транспортні характеристики. На межі розділу „метал/середовище” радіаційне опромінення ініціює деградацію оксидної захисної плівки (деструкцію, утворення численних мікродфектів) та зміну її напівпровідникових властивостей.

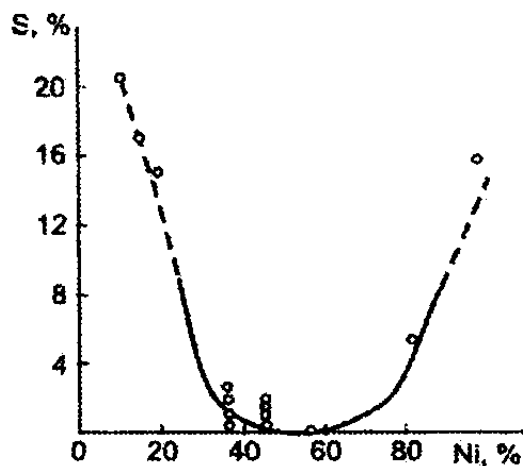


Рис. 7.3 – Вплив вмісту нікелю на розпухання сплавів $Fe-Ni-Cr$ при фіксованій дозі опромінення

Одночасна дія зазначених чинників може змінити характер і швидкість корозії – від імунного стану до суттєвого прискорення. Так, найменш чутливими до опромінення є сплави $Fe-Ni-Cr$ (нержавіюча сталь), що зумовлено наявністю на їх поверхні адсорбційно – фазової захисної плівки, нечутливої до дії опромінення. Водночас такі сплави схильні до радіаційного "розпухання", тобто збільшення об'єму та зменшення густини

матеріалу за рахунок утворення та зростання численних вакансійних і газових пор. Інтенсивність розпухання (рис. 7.3) суттєво залежить від вмісту нікелю, тому аустенітні хромонікелеві сталі і сплави з його вмістом 35...60% мають високу стабільність до дії опромінення. Для заліза та міді головну роль відіграє деполяризаційна дія продуктів радіолізу на катодні процеси, що може на порядок прискорити швидкість корозії (мідь у розчині HCl , залізо у гарячому розчині натрій хлориду).

Опромінення призводить до катастрофічного руйнування урану та його сплавів внаслідок їх чутливості до корозійного розтріскування. Вентильні метали (Al, Ti, Zr), корозійна стійкість яких зумовлена високим хімічним опором захисної плівки, дуже чутливі до дії опромінення у середовищах, агресивних до матеріалу оксидної плівки.

7.6 Пітінгова корозія

Пітінгова (точкова) корозія (ПК) характерна для металів і сплавів, які в певному середовищі знаходяться у пасивному стані, і полягає в руйнуванні з великою швидкістю окремих досить малих ділянок їх поверхні, що призводить до появи глибоких точкових пошкоджень (пітінгів). До пітінгової корозії у морській воді, розсолі холодильних машин, сумішах хлоридної та нітратної кислот схильні вуглецеві та нержавіючі сталі, сплави на основі алюмінію, нікелю, титану та інших металів.

Розглянемо основні стадії пітінгової корозії.

1. Стадія *зародження пітінгу* (утворення мікроділянок активного розчинення) починається при досягненні потенціалу пітінгоутворення $E_{\text{ит}}$ (див. рис. 7.4) у місцях дефектів оксидної плівки або гетерогенних включень у металі (наприклад, неметалевих домішок, особливо сульфіду марганцю у сталях). Процес зародження відбувається:

- у результаті проникнення агресивних аніонів у пасивний шар (рис. 7.4, а);
- внаслідок розтріскування оксиду через значні внутрішні напруження, що пов'язані з різними об'ємами оксиду та металу і значною напругою електричного поля у тонких плівках під час поляризації (рис. 7.4, б);
- у результаті адсорбції аніонів на поверхні з наступним витісненням адсорбованого кисню і зменшенням внаслідок цього товщини пасивного шару (рис. 7.4, в).

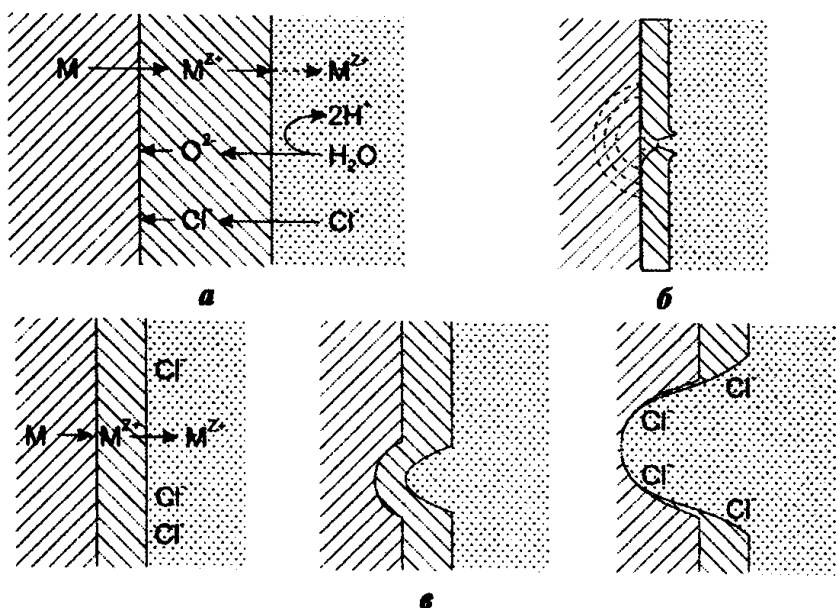


Рис. 7.4 – Зародження пітінгу за механізмами:
 проникнення агресивних аніонів у пасивну плівку (а),
 розтріскування оксиду (б)
 та адсорбції поверхнево-активних аніонів (в)

2. Стадія зростання пітінгу – процес іонізації металу відбувається із значною швидкістю та супроводжується гідролізом, завдяки чому знижується рН середовища у пітінзі та зростає швидкість розчинення оксиду. Концентрація розчину електроліту і його склад у глибині пітінгу відрізняються від об'ємних (підвищена концентрація іонів металу та аніонів, зокрема, активаторів). Отже, створюються умови для відновлення гідроген-іонів, тобто корозії з водневою деполяризацією, з одного боку, та дифузійного гальмування розвитку пітінгу, – з іншого (рис. 7.5).

3. Іноді наступною стадією стає *репасивація пітінгу* (припинення зростання) внаслідок зсуву потенціалу в пітінзі в сферу пасивності.

Таким чином, пітінгова корозія виникає, якщо створені умови переходу металу в пасивний стан (наприклад, у розчині є окисники – хромати або нітрати та ін.) при одночасній присутності у корозійному середовищі іонів-активаторів у концентрації, що дорівнює критичній або перевищує її. *Критична концентрація* галогенід-іонів залежить від природи металу, наявності інших аніонів у

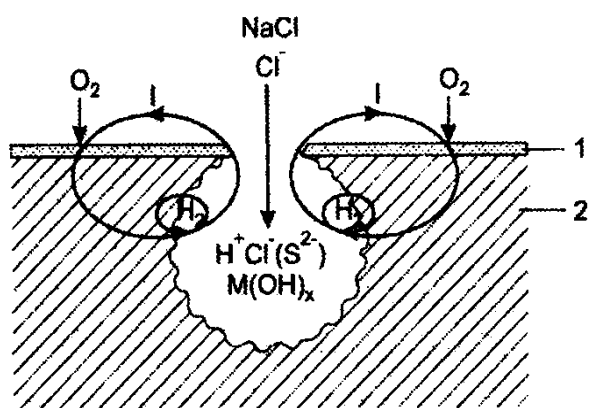


Рис. 7.5 – Пітингова корозія
нержавіючої сталі:
1 – пасивна плівка;
2 – метал, що руйнується

Іншим визначальним параметром, що зумовлює імовірність появи пітин-гів, є *критична температура пітингоутворення* (КТП), при перевищенні якої метали втрачають імунітет до зазначеного виду руйнування. Істотно, що природа металу, склад агресивного середовища, критична концентрація галогенід-іонів та КТП тісно пов'язані між собою.

Таблиця 7.4 – Потенціали пітингоутворення у розчині натрій хлориду з концентрацією 0,1 моль/л при температурі 298 К

Метал	E_{nim} , В
Алюміній	-0,45
Залізо	0,23
Нікель	0,28
Сталь X18H9	0,26
Цирконій	0,46
Хром	1,00
Титан	1,20

Деякі оксигеновмісні аніони (сульфати, хромати, нітрати) запобігають пі-тінговій корозії, бо здатні витіснити Cl^- -іони з поверхні металу. Так, при пев-ному співвідношенні концентрацій сульфат- та хлорид-іонів пітингова корозія сталей не спостерігається. Найбільший корозійний опір у середовищах зі знач-ним вмістом хлорид-іонів має титан (рис. 7.6).

розчині тощо. Слід відзначити, що по-тенціал пітингоутворення при певних температурі та концентрації хлорид-іонів не залежить від рН середовища у досить широкому інтервалі (табл. 7.4), але з підвищенням концентрації хло-ридів зсувається у від'ємному напрямку.

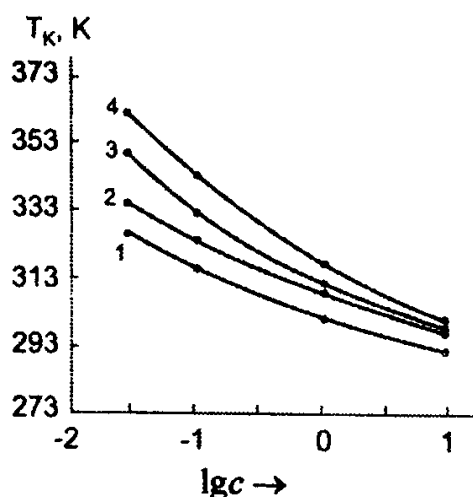


Рис. 7.6 – Залежність критичної температури пітінгоутворення від концентрації хлорид-іонів для сталей:

1 - 10X14AГ15; 2-12X18H10T;
3-10X13H17M2T; 4-10X13H17M3T

7.7 Міжкристалітна корозія

Міжкристалітна корозія (МКК) поширюється межами кристалітів (зерен) металу (рис. 7.7). До цього виду корозії схильні деякі сплави (хромисті та хромонікелеві сталі, сплави на основі алюмінію, нікелю), у яких за певних режимів термообробки, при старінні або під дією механічних напружень змінюється хімічний склад межі зерна порівняно з об'ємом. При термообробці нержавіючих сталей в інтервалі температур 720... 1100 К по межах зерен утворюються карбіди хрому C_3Cr , оскільки при цих температурах швидкість дифузії карбону є вищою, ніж хрому. Унаслідок цього в утворенні карбідів по межах зерна бере участь весь карбон, що є у сплаві, а хром – тільки той, що знаходиться на межі зерна. Це призводить до зменшення вмісту хрому на межі кристалітів, де і відбувається анодна реакція, тоді як саме зерно знаходиться у пасивному стані і руйнується мало.

Для захисту металів від пітінгової корозії застосовують електрохімічні способи, інгібітори корозії, раціонально леговані сплави (хромонікелеві сталі, леговані молібденом, кремнієм). Наочною ілюстрацією цього може бути залежність КТП нержавіючих сталей у хлоридвмісних середовищах від складу та вмісту легуючих домішок

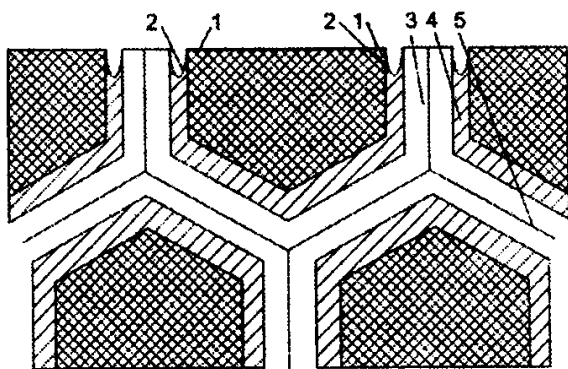


Рис. 7.7 – Міжкристалітна корозія нержавіючої сталі:

- 1 – катод; 2 – анод; 3 – карбід хрому;
4 – зона, збіднена хромом;
5 – межі зерен

Для усунення небезпеки міжкристалітної корозії нержавіючих сталей необхідно запобігати утворенню карбідів хрому на межі зерен. Це досягається зниженням вмісту вуглецю в сталі: легуванням сталі карбідоутворюючими елементами (титан, тантал, ніобій), карбіди яких більш важкорозчинні, ніж карбіди хрому; застосуванням відповідних температурно-часових режимів термообробки, які перешкоджають утворенню карбідів хрому.

7.8 Контактна корозія

Контактна корозія виникає при короткому замиканні (з'єднанні) металів, що мають різні стаціонарні потенціали в певному середовищі, при цьому корозія металу з меншим потенціалом звичайно посилюється, а металу з більшим – уповільнюється або припиняється. Контактна корозія спостерігається у морській воді, яка має високу електропровідність, але може проходити і в атмосферних умовах (рис. 7.8). Цей вид корозії виникає також, коли метал має на поверхні порувате металеве покриття, що відрізняється за своїм потенціалом від металу основи.

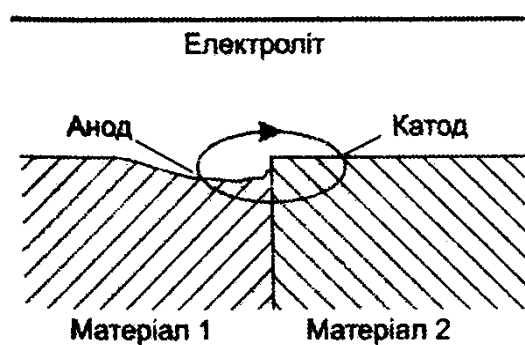


Рис. 7.8 – Контактна корозія металу в розчині електроліту

Допустимими вважають контакти між різними металами, коли швидкість корозії аноду не перевищує $50 \text{ г/м}^2\text{рік}$, тоді як при перевищенні $150 \text{ г/м}^2\text{рік}$ контакт є недопустимим. Виходячи з цього метали поділяють на 6 груп (табл. 7.5), у межах яких контакти між ними є допустимими,

оскільки метали мають близькі значення стаціонарних потенціалів у певному середовищі (наприклад, морській воді, 3% розчині натрій хлориду).

Таблиця 7.5 – Допустимі контакти між металами

Група	Метали
I	магній
II	цинк, алюміній та його сплави, кадмій
III	залізо, вуглецеві сталі, свинець, олово
IV	нікель, хром, хромо-нікелеві, хромисті сталі
V	мідно-нікелеві сплави, латунь, бронза, мідь, срібло
VI	платина, золото

При контакті металів однієї групи посилюється корозія того, що стоїть у початку ряду, а при контакті металів різних груп – попередньої групи.

Швидкість контактної корозії залежить від різниці потенціалів металів, їх поляризованості у певному електроліті, питомої електропровідності останнього, а також від співвідношення поверхонь контактуючих пар. У зв'язку з тим, що в місцях контакту металів опір середовища близький до нуля, контактна корозія є небезпечною у більшості електролітів.

Принциповий характер зміни швидкості корозії при контакті двох металів показано на рис. 7.9. Очевидно, найбільшою є корозія анода по лінії контакту металів, тоді як із зростанням відстані від цієї лінії швидкість корозії зменшується і досягає стаціонарного значення, що не залежить від наявності контакту. Чим більша різниця потенціалів між металами та електропровідність середовища, менші поляризованість і співвідношення поверхонь анода і катода (рис. 7.10), тим далі від лінії контакту спостерігається підвищена швидкість корозії.

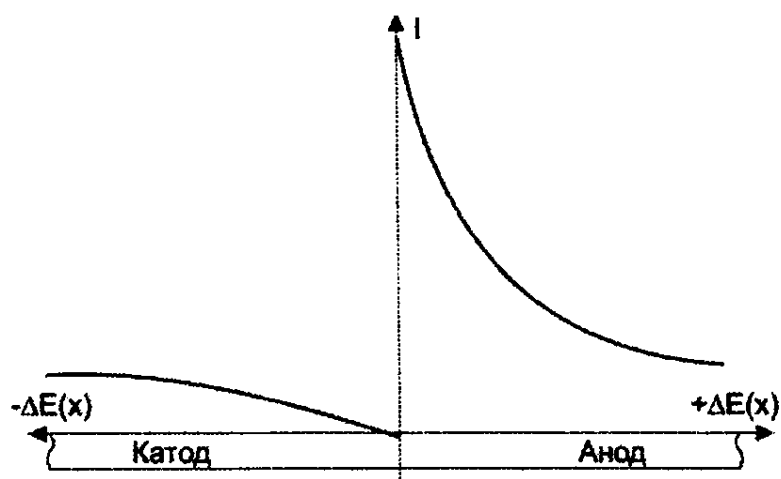


Рис. 7.9 – Зміна швидкості корозії (струму) з віддаленням від лінії контакту металів (унаслідок відповідної зміни потенціалу)

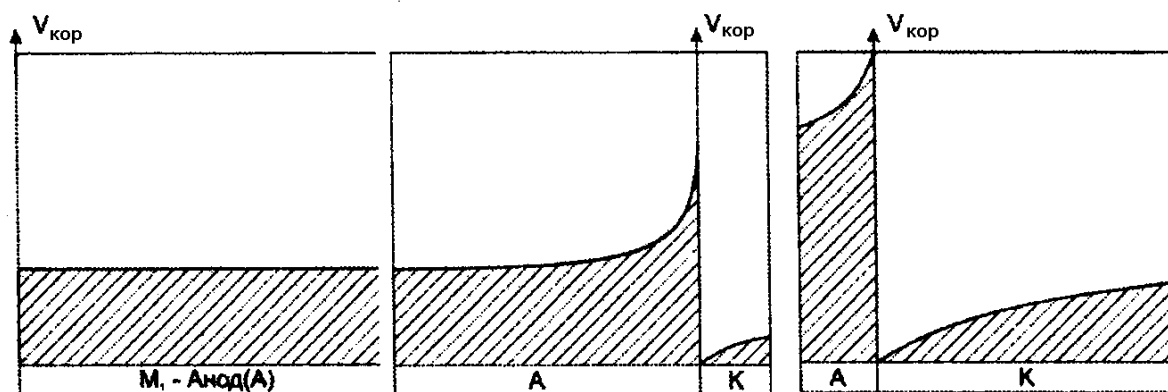


Рис. 7.10 – Характер зміни швидкості корозії із зростанням співвідношення площі поверхні анода (А) і катода (К)

Відомі випадки, коли з часом напрямок струму у контактній парі змінюється, тобто відбувається так звана переполюсовка контактуючих металів. Зокрема, при контакті цинку технічної чистоти зі сталлю у природних середовищах-електролітах (наприклад, у річковій або морській воді) в початковий період цинк посилено кородує. Через деякий час на його поверхні утворюється щільний шар гідроксиду з високим питомим поверхневим опором, внаслідок чого потенціал цинку стає більшим за потенціал сталі, остання при цьому починає відігравати роль анода й інтенсивно кородувати. Але якщо за конкретних умов метал схильний до пасивації, то його контакт з катодом може значно знизити швидкість руйнування.

Запобігають виникненню контактної корозії на етапі проектування виробів за рахунок раціонального конструювання, а захист від цього виду руйну-

вання – ґрунтовним підбором металів, використанням ізолюючих прокладок, застосуванням електрохімічних засобів захисту, введенням інгібіторів корозії.

7.9 Щілинна корозія

Щілинна корозія розвивається у місцях з'єднання деталей конструкцій та апаратів (фланці, різьбові з'єднання), відшарування покриттів, арматурі залізобетону тощо (рис. 7.11), де створюються умови для накопичення електропровідних розчинів у щілинах, площа перерізу яких значно менша за їх глибину.

Найбільшу чутливість до щілинної корозії виявляють метали, схильні до пасивації: нержавіючі сталі, сплави алюмінію, титану, цирконію. Особливість такої корозії зумовлена геометрією щілин і зазорів, яка ускладнює дифузію кисню та іонів. Гальмування дифузії кисню призводить до зниження його концентрації у глибині щілини і, відповідно, до зменшення швидкості катодної реакції (рис. 7.12).

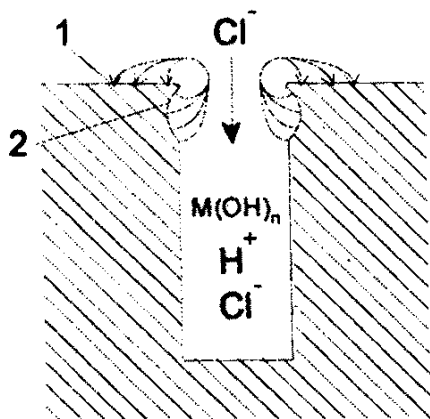


Рис. 7.11 – Схема щілинної корозії:
1 – катод; 2 – анод

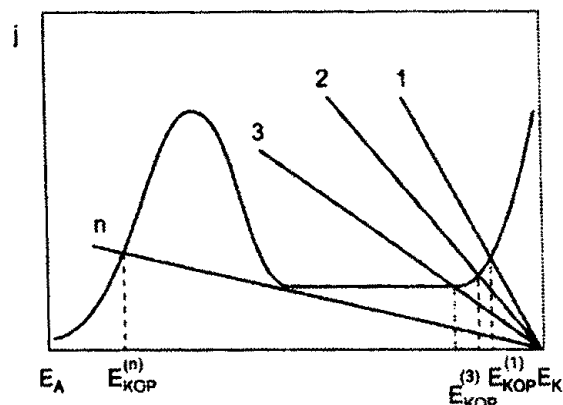


Рис. 7.12 – Поляризаційна діаграма щілинної корозії. Номери кривих відбивають динаміку розвитку корозійного процесу при зменшенні концентрації кисню:
 $c(O_2)_n < \dots < c(O_2)_2 < c(O_2)_1$

При цьому потенціал металу зсувається у від'ємному напрямку, а у граничному випадку – навіть до зони активного розчинення. Швидкість іонізації металу у зазорі суттєво зростає, а накопичення іонів металу та наступний процес гідролізу, що відбувається за їх участю (реакція 7.15), викликають зниження рН середовища. Оскільки підведення електроліту з об'єму середовища та

відведення продуктів зі щілини ускладнені, то подальше зниження рН гальмує утворення захисних плівок на поверхні металу (див. табл. 7.3) і зумовлює перебіг корозії з водневою деполяризацією.

Швидкість щілинної корозії залежить від природи металу та геометричних параметрів зазору. Вуглецеві сталі та чавуни, які мають невелику схильність до пасивації, у вузьких щілинах кородують менше, ніж в об'ємі електроліту, але зі зростанням ширини зазору швидкість їх руйнування збільшується. Якщо ж метал частково розташований у щілині, а частково контактує з об'ємом середовища (має відкриту поверхню), то швидкість корозії у зазорі зростає (особливо при перемішуванні електроліту) внаслідок утворення пар диференціальної аерації. Небезпека щілинної корозії зростає в атмосферних умовах унаслідок накопичення вологи у зазорах, але в агресивних атмосферах її швидкість у зазорі може бути меншою, ніж на відкритій поверхні, завдяки гальмуванню дифузії агресивних газів.

Нержавіючі сталі схильні до переходу у пасивний стан, отже, існує небезпека їх щілинної корозії. Для запобігання такого явища до складу сталей додають нікель, молібден (2%), манган (14...18 %). Титан та його сплави схильні до щілинної корозії у гарячих концентрованих розчинах хлоридів, вологому хлорі, морській воді, а також у слабокислих розчинах за відсутності кисню, тобто в умовах, що сприяють порушенню пасивного стану металу. Швидкість щілинної корозії алюмінію та його сплавів зростає при зменшенні ширини зазору та збільшенні площі відкритої поверхні металу, що контактує із зазором. Мідь та її сплави з оловом, навпаки, у зазорах кородують із значно меншою швидкістю, ніж на відкритій поверхні, оскільки вони не схильні до пасивації, а термодинамічно є досить стійкими. Крім того, при підвищенні внаслідок іонізації у щілині концентрації іонів міді її потенціал зростає, і метал у зазорі стає катодом відносно до металу на відкритій поверхні. У той же час латуні кородують у зазорах з більшою швидкістю, що зумовлено вибіркоким розчиненням більш активного компонента сплаву – цинку.

Список джерел

1. Жук Н. П. Курс теории коррозии и защиты металлов. М., 1976. 432с.
2. Томашов Н. Д., Чернова Г. П. Коррозия и коррозионностойкие сплавы, 1973. М., 197с.
3. Розенфельд Ф. И. Защита металлов от коррозии лакокрасочными покрытиями. М., 1987. 167с.
4. Сахненко М. Д., Ведь М. В., Ярошок Т. П. Основи теорії корозії та захисту металів, Харків, 2005. – 240с.
5. Жуков А. П., Малахов А. И. Основы металловедения и теории коррозии. М., 1991. 124с.
6. А. П. Авдєєнко, О. С. Поляков, Ю. П. Холмова Корозія та захист металів Навчально-методичний посібник Краматорськ 2008 235 с

ЗМІСТ

ВСТУП.....	3
РОЗДІЛ 1. МЕТАЛИ.....	4
1.1 Властивості металів.....	4
1.2 Структура металів.....	5
1.3 Хімічні властивості металів.....	7
1.3.1. Взаємодія металів з розчинами солей інших металів.....	8
1.3.2. Взаємодія металів з розчинами кислот і лугів.....	10
РОЗДІЛ 2. ГАЛЬВАНІЧНІ ЕЛЕМЕНТИ.....	11
РОЗДІЛ 3. КОРОЗІЯ МЕТАЛІВ.....	18
РОЗДІЛ 4. ЕЛЕКТРОХІМІЧНА КОРОЗІЯ.....	23
4.1 Теорія локальних елементів.....	24
4.2 Типи корозійних елементів і причини їх виникнення.....	28
4.3 Кінетична теорія електрохімічної корозії.....	32
4.3.1. Корозійний потенціал і струм корозії.....	32
4.3.2. Корозійні діаграми окремих випадків корозії.....	37
4.4. Діаграма Пурбе для системи «метал – корозійне середовище».....	44
4.5 Термодинамічна й електрохімічна умови перебігу електрохімічної корозії.....	45
РОЗДІЛ 5. ХІМІЧНА КОРОЗІЯ.....	47
5.1 Жароміцність і жаростійкість.....	47
5.2 Термодинаміка газової корозії.....	47
5.3 Кінетика газової корозії.....	48
5.4. Умова суцільності плівки, критерій Бедфордта.....	49
5.5. Кінетичні рівняння швидкості газової корозії.....	50
5.6. Внутрішні й зовнішні фактори газової корозії.....	53
5.7. Захист від газової корозії.....	57
РОЗДІЛ 6. ЗАХИСТ МЕТАЛІВ ВІД КОРОЗІЇ.....	60
6.1 Класифікація засобів захисту.....	60
6.2 Раціональне конструювання.....	62
6.3 Легування металів.....	64
6.3.1 Загальні принципи легування.....	64
6.3.2 Вплив легуючих компонентів на пасивацію сплавів.....	65
6.3.3 Корозійностійкі сталі.....	69
6.4 Обробка поверхні.....	72
6.5 Захисні покриття.....	75
6.5.1 Покриття неорганічні.....	76
6.5.2 Хімічні покриття.....	80
6.5.3 Гальванохімічні покриття.....	81

6.6	Захисні органічні покриття.....	82
6.6.1	Лакофарбові покриття.....	82
6.6.2	Покриття полімерами.....	87
6.6.3	Еластомерні покриття.....	88
6.6.4	Покриття мастилами та пастами.....	89
6.7	Зниження агресивності середовища.....	90
6.7.1	Видалення корозійно-активних агентів.....	90
6.7.2	Інгібітори корозії.....	92
6.8	Електрохімічний захист.....	95
6.8.1	Катодний захист.....	96
6.8.2	Протекторний захист.....	98
6.8.3	Анодний захист.....	100
РОЗДІЛ 7.	КОРОЗІЯ В УМОВАХ ЕКСПЛУАТАЦІЇ.....	102
7.1	Атмосферна корозія.....	102
7.2	Підземна корозія.....	105
7.3	Морська корозія.....	107
7.4	Біологічна корозія.....	109
7.5	Радіаційна корозія.....	110
7.6	Пітингова корозія.....	112
7.7	Міжкристалітна корозія.....	115
7.8	Контактна корозія.....	116
7.9	Щілинна корозія.....	119
СПИСОК ДЖЕРЕЛ		121

НАВЧАЛЬНЕ ВИДАННЯ

НЕСТЕРЕНКО Сергій Вікторович

Конспект лекцій

з курсу

«ЗАХИСТ ВІД КОРОЗІЇ»

*(для студентів 2 курсу денної і 1-2 курсів заочної форм навчання
за напрямом підготовки (0921) 6.060101 «Будівництво»
та слухачів другої вищої освіти спеціальності 7.092108,
7.06010107 «Теплогазопостачання та вентиляція»)*

Редактор *С. В. Тимошук*

Комп'ютерне верстання *І. В. Волосожарова*

План 2011, поз. 86 Л

Підп. до друку 04.11.2011р.

Формат 60×84/16

Друк на ризографі.

Ум. друк. арк. 5,6

Зам. №

Тираж 100 пр.

Видавець і виготовлювач:

Харківська національна академія міського господарства,
вул. Революції, 12, Харків, 61002

Електронна адреса: rectorat@ksame.kharkov.ua

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи:

ДК № 4064 від 12.05.2011р.